

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年8月23日 (23.08.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/60938 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C09J 163/00, [JP/JP]; 〒163-0449 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 Tokyo (JP).
7/00, H01L 21/52 // 23/14
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/01065
- (22) 国際出願日: 2001年2月15日 (15.02.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2000-41346 2000年2月15日 (15.02.2000) JP
特願2000-349737 2000年11月16日 (16.11.2000) JP
特願2000-349739 2000年11月16日 (16.11.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.)
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 稲田慎一 (INADA, Teiichi) [JP/JP]; 〒305-0035 茨城県つくば市松代3-4-1 松代ハウス B-108 Ibaraki (JP). 住谷圭二 (SUMIYA, Keiji) [JP/JP]; 〒312-0063 茨城県ひたちなか市田彦1313-2 Ibaraki (JP). 富山健男 (TOMIYAMA, Takeo) [JP/JP]; 〒305-0035 茨城県つくば市松代3-4-1 松代ハウス B-408 Ibaraki (JP). 岩倉哲郎 (IWAKURA, Tetsurou) [JP/JP]; 〒300-3261 茨城県つくば市花畑1-15-18 紫峰寮 B-408 Ibaraki (JP). 川上広幸 (KAWAKAMI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒300-3261 茨城県つくば市花畑1-15-18 紫峰寮 B-407 Ibaraki (JP). 鈴木雅雄 (SUZUKI, Masao) [JP/JP]; 〒305-0035 茨城県つくば市松代3-18-2 松代レジデンス I203 Ibaraki (JP). 松崎隆行 (MATSUZAKI, Takayuki) [JP/JP]; 〒299-0125 千葉県市原市有秋台西2-5 C-15-205 Chiba (JP). 細川羊一 (HOSOKAWA, Youichi) [JP/JP]; 〒
- [続葉有]

(54) Title: ADHESIVE COMPOSITION, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, ADHESIVE FILM MADE WITH THE SAME, SUBSTRATE FOR SEMICONDUCTOR MOUNTING, AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 接着剤組成物、その製造方法、これを用いた接着フィルム、半導体搭載用基板及び半導体装置

(57) Abstract: An adhesive composition which comprises (a) an epoxy resin, (b) a hardener, and (c) a polymer incompatible with the epoxy resin and optionally contains (d) a filler and/or (e) a curing accelerator; a process for producing an adhesive composition which comprises mixing (a) an epoxy resin with (b) a hardener and (d) a filler and then mixing the resultant mixture with (c) a polymer incompatible with the epoxy resin; an adhesive film obtained by forming the adhesive composition into a film; a substrate for semiconductor mounting which comprises a wiring board and the adhesive film disposed thereon on its side where chips are to be mounted; and a semiconductor device produced with the adhesive film or the substrate.

(57) 要約:

本発明は、(a) エポキシ樹脂、(b) 硬化剤、及び(c) エポキシ樹脂と非相溶性である高分子化合物からなり、更に、必要に応じて(d) フィラー及び/又は(e) 硬化促進剤を含有する接着剤組成物;

(a) エポキシ樹脂及び(b) 硬化剤と(d) フィラーを混合した後、それらの混合物に(c) エポキシ樹脂と非相溶性である高分子化合物を混合することからなる接着剤組成物の製造方法;

前記接着剤組成物をフィルム状に形成してなる接着フィルム;

配線基板のチップ搭載面に前記接着フィルムを備える半導体搭載用基板; 並びに
前記接着フィルム又は半導体搭載用基板を用いる半導体装置を開示する。



299-0127 千葉県市原市桜台1-4-86 Chiba (JP). 畠山恵一 (HATAKEYAMA, Keiichi) [JP/JP]; 〒305-0035 茨城県つくば市松代3-4-1 松代ハウスB-209 Ibaraki (JP). 島田 靖 (SHIMADA, Yasushi) [JP/JP]; 〒300-2655 茨城県つくば市島名664 Ibaraki (JP). 田中裕子 (TANAKA, Yuuko) [JP/JP]; 〒304-0031 茨城県下妻市高道祖2637-1 サンヒル6-102 Ibaraki (JP). 栗谷弘之 (KURIYA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒308-0000 茨城県下館市幸町3-28-12 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 弁理士 津国 肇 (TSUKUNI, Hajime); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門1丁目22番12号 SVAX TSビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AU, BA, BB, BG, BR, BZ, CA, CN, CR, CU, CZ, DM, DZ, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MA, MG, MK,

MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

接着剤組成物、その製造方法、これを用いた接着フィルム、半導体搭載用基板及び半導体装置

5

技術分野

本発明は、接着剤組成物、その製造方法、その接着剤組成物を用いた接着フィルム、半導体搭載用基板及び半導体装置に関し、更に詳しくは、半導体搭載用基板に熱膨張係数の差が大きい半導体素子を実装する場合に必要な耐熱性、耐湿性を有し、その使用時の揮発分を抑制できる接着フィルムを形成できる接着剤組成物、その製造方法、その接着剤組成物を用いた接着フィルム、半導体搭載用基板及び半導体装置に関する。

10

背景技術

近年、電子機器の発達に伴い電子部品の搭載密度が高くなり、チップスケールパッケージやチップサイズパッケージ（以下CSPと略する）と呼ばれるような、半導体チップサイズとほぼ同等なサイズを有する半導体パッケージや半導体のベアチップ実装など、新しい形式の実装方法が採用され始めている。

15

半導体素子をはじめとする各種電子部品を搭載した実装基板として最も重要な特性の一つとして信頼性がある。その中でも、熱疲労に対する接続信頼性は実装基板を用いた機器の信頼性に直接関係するため非常に重要な項目である。

20

この接続信頼性を低下させる原因として、熱膨張係数の異なる各種材料を用いていることから生じる熱応力が挙げられる。これは、半導体素子の熱膨張係数が約 $4 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ と小さいのに対し、電子部品を実装する配線板の熱膨張係数が $15 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上と大きいことから熱衝撃に対して熱ひずみが発生し、その熱ひずみによって熱応力が発生するものである。

25

従来のQFPやSOP等のリードフレームを有する半導体パッケージを実装した基板では、リードフレームの部分で熱応力を吸収して信頼性を保っていた。

しかし、ベアチップ実装では、はんだボールを用いて半導体チップの電極と配線板の配線板パットを接続する方式やバンプと称する小突起を作製して導電ペーストで接続する方式を採っており、熱応力がこの接続部に集中して接続信頼性を低下させてい

30

た。この熱応力を分散させるためにアンダーフィルと呼ばれる樹脂を半導体素子と配線板の間に注入させることが有効であることが分かっているが、実装工程を増やし、コストアップを招いていた。また、従来のワイヤボンディングを用いて半導体素子の電極と配線板の配線パットを接続する方式もあるが、ワイヤを保護するために封止材樹脂を被覆しなければならず、実装工程を増やしていた。

CSPは他の電子部品と一括して実装できるために、日刊工業新聞社発行表面実装技術1997-3月号記事「実用化に入ったCSP（ファインピッチBGA）のゆくえ」中の5ページ表1に示されたような各種構造が提案されている。その中でも、インターポーザと呼ばれる配線基板にテープやキャリア基板を用いた方式の実用化が進んでいる。これは、前述表の中で、テセラ社やTI社などが開発している方式を含むものである。これらはインターポーザと呼ばれる配線基板を介するために、信学技報CPM96-121、ICD96-160（1996-12）「テープBGAサイズCSPの開発」やシャープ技報第66号（1996-12）「チップサイズパッケージ（Chip Size Package）開発」に発表されているように優れた接続信頼性を示している。

これらのCSPの半導体素子とインターポーザと呼ばれる配線基板との間には、それぞれの熱膨張差から生じる熱応力を低減するような接着フィルムが使われることが好ましい。かつ、耐湿性や高温耐久性も要求される。さらに、製造工程管理のしやすさから、フィルムタイプの接着フィルムが求められている。

フィルムタイプの接着剤は、フレキシブルプリント配線板等で用いられており、アクリロニトリルブタジエンゴムを主成分とする系が多く用いられている。

プリント配線板材料として耐湿性を向上させたものとしては、特開昭60-243180号公報に示されるアクリル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリイソシアネート及び無機フィラーを含む接着剤があり、また特開昭61-138680号公報に示されるアクリル系樹脂、エポキシ樹脂、分子中にウレタン結合を有する量末端が第1級アミン化合物及び無機フィラーを含む接着剤がある。

フィルムタイプの接着剤は、アクリロニトリルブタジエンゴムを主成分とする系が多く用いられている。しかし、高温で長時間処理した後の接着力の低下が大きいことや、耐電食性に劣ることなどの欠点があった。特に、半導体関連部品の信頼性評価で用いられるPCT（プレッシャークッカーテスト）処理等の厳しい条件下で耐湿性試

験を行った場合の劣化が大きかった。

特開昭60-243180号公報、特開昭61-138680号公報に示されるものでは、PCT処理等の厳しい条件下での耐湿性試験を行った場合には、劣化が大きかった。

5 これらプリント配線板関連材料としての接着剤を用いて半導体素子を配線基板に実装する場合には、半導体素子とインターポーザと呼ばれる配線基板の熱膨張係数の差が大きくりフロー時にクラックが発生するために使用できなかった。また、温度サイクルテストやPCT処理等の厳しい条件下での耐湿性試験を行った場合の劣化が大きく、使用できなかった。

10 本発明者らは、特開2000-154361号公報等で、接着フィルムの室温付近での弾性率を低くすることにより、半導体チップと配線基板との熱膨張差から加熱冷却時に発生する熱応力を緩和させることができ、そのため、リフロー時にクラックの発生が認められず、また温度サイクル試験後にも破壊が認められず、耐熱性に優れることを見出している。

15 しかし、今後、耐熱性や耐リフロークラック性に対する要求が厳しくなった場合、高温時のピール強度及び高温時の弾性率を高めるなどして、より高いレベルの耐熱性、耐湿性を付与する必要がある。また、接着剤からの揮発分をより少ないレベルにする必要がある。揮発分の量がある程度以上になると、作業工程において周辺機器を汚染するという可能性がある。

20 本発明の目的は、半導体搭載用基板に熱膨張係数の差が大きい半導体素子を実装する場合に必要な耐熱性、耐湿性を有し、その使用時の揮発分を抑制できる接着フィルムを形成できる接着剤組成物、その製造方法、その接着剤組成物を用いた接着フィルム、半導体搭載用基板及び半導体装置を提供することである。

25 発明の開示

本発明の接着剤組成物は、(a) エポキシ樹脂、(b) 硬化剤、及び(c) エポキシ樹脂と非相溶性である高分子化合物からなることを特徴とするものであり、更に、必要に応じて(d) フィラー及び/又は(e) 硬化促進剤を含有していてもよい。

30 本発明の接着剤組成物は、また、硬化した段階での断面において、成分が二相に分離していることを特徴とするものである。

本発明の接着剤組成物は、更に、240℃における貯蔵弾性率が1～20 MPaの硬化物を与えることを特徴とするものである。

5 本発明の接着剤組成物は、更に、硬化した段階で、0.01 μm～2 μmの平均径を有する空孔を有し、空孔の体積含有率が0.1～20体積%であることを特徴とするものである。

本発明の接着剤組成物の製造方法は、(a) エポキシ樹脂及び(b) 硬化剤と(d) フィラーを混合した後、それらの混合物に(c) エポキシ樹脂と非相溶性である高分子化合物を混合することを特徴とするものである。

10 本発明の接着フィルムは、前記の接着剤組成物をフィルム状に形成してなることを特徴とするものである。

本発明の接着フィルムは、接着剤組成物とポリイミドフィルムとの積層硬化物を、吸湿処理後、260℃で120秒間、熱処理した時に積層硬化物中に直径2 mm以上の剥離が生じないものであることを特徴とするものである。

15 本発明の接着フィルムは、また、0.01 μm～2 μmの平均径を有する空孔を有し、かつ、空孔の体積含有率が0.1～20体積%であることを特徴とするものである。

本発明の接着フィルムは、更に、硬化した段階での断面において、成分が二相に分離していることを特徴とするものである。

20 本発明の接着フィルムは、更に、フローの低下量が60℃、72時間後において50%以下であることを特徴とするものである。

本発明の基材付き接着フィルムは、基材層の片面又は両面に、直接又は他の層を介して前記接着フィルムを積層してなるものである。

本発明の基材付き接着フィルムは、更に、その片面又は両面に、接着剤層を保護する層を有してなるものである。

25 本発明の半導体搭載用基板は、配線基板のチップ搭載面に前記接着フィルムを備えることを特徴とするものである。

本発明の半導体装置は、前記接着フィルム又は半導体搭載用基板を用いることを特徴とするものである。

30 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の半導体装置を示す図であり、図中、1は半導体チップを、2は接着フィルムを、3は配線基板を、4は封止材を、5はビームリードを、及び6ははんだボールをそれぞれ表す。

5 発明を実施するための最良の形態

以下において、本発明を更に詳しく説明する。

本発明において使用される(a)エポキシ樹脂は、硬化して接着作用を呈するものであれば特に制限はない。二官能基以上で、好ましくは分子量が5000未満、より好ましくは3000未満のエポキシ樹脂が使用できる。例えば、ビスフェノールA型
10 エポキシ樹脂やビスフェノールF型エポキシ樹脂などの二官能エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂やクレゾールノボラック型エポキシ樹脂などのノボラック型エポキシ樹脂などを使用することができる。また、多官能エポキシ樹脂や複素環含有エポキシ樹脂等、一般に知られているものを適用することもできる。

このようなエポキシ樹脂としては、市販のものでは、例えば、エピコート807、
15 エピコート815)、エピコート825、エピコート827、エピコート828、エピコート834、エピコート1001、エピコート1002、エピコート1003、エピコート1055、エピコート1004、エピコート1004AF、エピコート1007、エピコート1009、エピコート1003F、エピコート1004F(以上、
20 ジャパンエポキシレジン株式会社製、商品名)、DER-330、DER-301、DER-361、DER-661、DER-662、DER-663U、DER-664、DER-664U、DER-667、DER-642U、DER-672U、DER-673MF、DER-668、DER-669(以上、ダウケミカル社製、
25 商品名)、YD8125、YDF8170(以上、東都化成株式会社製、商品名)等のビスフェノールA型エポキシ樹脂、YDF-2004(東都化成株式会社製、商品名)等のビスフェノールF型エポキシ樹脂、エピコート152、エピコート154(以上、
30 ジャパンエポキシレジン株式会社製、商品名)、EPPN-201(日本化薬株式会社製、商品名)、DEN-438(ダウケミカル社製、商品名)等のフェノールノボラック型エポキシ樹脂、エピコート180S65(ジャパンエポキシレジン株式会社製、商品名)、アラルダイトECN1273、アラルダイトECN1280、アラルダイトECN1299(以上、チバスペシャリティーケミカルズ社製、商品名)、

YDCN-701, YDCN-702, YDCN-703, YDCN-704 (以上、東都化成株式会社製、商品名)、EOCN-102S, EOCN-103S, EOCN-104S, EOCN-1012, EOCN-1020, EOCN-1025, EOCN-1027 (以上、日本化薬株式会社製、商品名)、ESC N-195X, ESCN-200L, ESCN-220 (以上、住友化学工業株式会社製、商品名) 等のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、エボン1031S, エピコート1032H60, エピコート157S70 (以上、ジャパンエポキシレジン株式会社製、商品名)、アラルダイト0163 (チバスペシャリティーケミカルズ社製、商品名)、デナコールEX-611, デナコールEX-614, デナコールEX-614B, デナコールEX-622, デナコールEX-512, デナコールEX-521, デナコールEX-421, デナコールEX-411, デナコールEX-321 (以上、ナガセ化成株式会社製、商品名)、EPPN501H, EPPN502H (以上、日本化薬株式会社製、商品名) 等の多官能エポキシ樹脂、エピコート604 (ジャパンエポキシレジン株式会社製、商品名)、YH-434 (東都化成株式会社製、商品名)、TETRAD-X, TETRAD-C (以上、三菱ガス化学株式会社製、商品名)、ELM-120 (住友化学株式会社製、商品名) 等のアミン型エポキシ樹脂、アラルダイトPT810 (チバスペシャリティーケミカルズ社製、商品名) 等の複素環含有エポキシ樹脂、ERL4234, ERL4299, ERL4221, ERL4206 (以上、UCC社製、商品名) 等の脂環式エポキシ樹脂などを使用することができ、これらの1種又は2種以上を併用することもできる。

本発明においては、耐熱性の観点から、室温で固体であり、環球式で測定した軟化点が50℃以上のエポキシ樹脂が、好ましくはエポキシ樹脂全体の20重量%以上、より好ましくは40重量%以上、更に好ましくは60重量%以上使用される。このようなエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールのジグリシジリエーテル化物、ナフタレンジオールのジグリシジリエーテル化物、フェノール類のジグリシジリエーテル化物、アルコール類のジグリシジリエーテル化物、及びこれらのアルキル置換体、ハロゲン化物、水素添加物などが挙げられる。これらは

併用してもよく、エポキシ樹脂以外の成分が不純物として含まれていてもよい。

エポキシ樹脂の分子量が大きく、軟化点が50℃以上のエポキシ樹脂、エポキシ樹脂とゴムの極性の差が大きいものの組合せが相溶しにくいことから、これらを使用することが好ましい。

- 5 なお、エポキシ樹脂は高分子化合物と非相溶である必要があるが、エポキシ樹脂として2種類以上のエポキシ樹脂を併用した場合には、それらの混合物と高分子化合物とが非相溶であればよく、それぞれが非相溶である必要はない。例えば、軟化点が50℃以上の単独で非相溶性のエポキシ樹脂YDCN703と軟化点が50℃未満の単独で相溶性のエポキシ樹脂エピコート828を組合せた場合、それらを1:0~1:10の重量比で混合したエポキシ樹脂混合物は非相溶性となる。
- 10

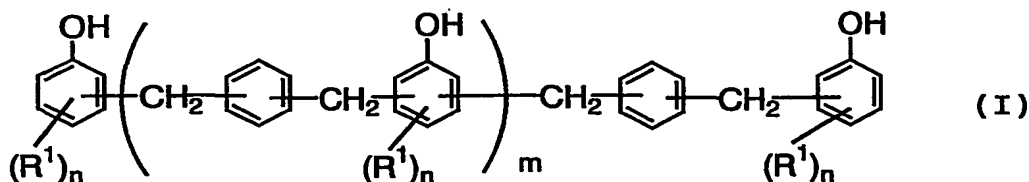
- 本発明において使用する(b)硬化剤は、エポキシ樹脂を硬化させることが可能なものであれば、特に限定することなく使用可能である。このような硬化剤としては、例えば、多官能フェノール類、アミン類、イミダゾール化合物、酸無水物、有機リン化合物およびこれらのハロゲン化物、ポリアミド、ポリスルフィド、三ふっ化ほう素などが挙げられる。
- 15

- 多官能フェノール類の例としては、単環二官能フェノールであるヒドロキノン、レゾルシノール、カテコール、多環二官能フェノールであるビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ナフタレンジオール類、ビフェノール類、及びこれらのハロゲン化物、アルキル基置換体などが挙げられる。また、これらのフェノール類とアルデヒド類との重縮合物であるフェノールノボラック樹脂、レゾール樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂及びクレゾールノボラック樹脂等のフェノール樹脂などが挙げられる。
- 20

- 市販されている好ましいフェノール樹脂硬化剤としては、例えば、フェノライトLF2882、フェノライトLF2822、フェノライトTD-2090、フェノライトTD-2149、フェノライトVH4150、フェノライトVH4170（以上、大日本インキ化学工業株式会社製、商品名）などが挙げられる。
- 25

- 本発明においては、また、水酸基当量150g/eq以上のフェノール樹脂が好ましく使用される。このようなフェノール樹脂としては、上記値を有する限り特に制限は無いが、吸湿時の耐電食性に優れることから、ノボラック型あるいはレゾール型の樹脂を用いることが好ましい。
- 30

上記したフェノール樹脂の具体例として、例えば、次記一般式 (I) :



式中、R¹は、それぞれ、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数 1
 ～10の直鎖若しくは分岐アルキル基、環状アルキル基、アラルキル基、ア
 ルケニル基、水酸基、アリール基、又はハロゲン原子を表し、nは、1～3
 の整数を表し、そしてmは、0～50の整数を表す、

で示されるフェノール樹脂が挙げられる。このようなフェノール樹脂としては、式 (I)
 に合致する限り、特に制限は無いが、耐湿性の観点から、85℃、85%RHの恒温
 恒温槽に48時間投入後の吸水率が2重量%以下であることが好ましい。また、熱重
 量分析計 (TGA) で測定した350℃での加熱重量減少率 (昇温速度: 5℃/min,
 雰囲気: 窒素) が5重量%未満のものを使用することは、加熱加工時などにおいて揮
 発分が抑制されることで、耐熱性、耐湿性などの諸特性の信頼性が高くなり、また、
 加熱加工などの作業時の揮発分による機器の汚染を低減することができるために、好
 ましい。

式 (I) で示される本発明のフェノール樹脂は、例えば、フェノール化合物と2価
 の連結基であるキシリレン化合物を、無触媒又は酸触媒の存在下に反応させて得るこ
 とができる。

上記したようなフェノール樹脂としては、例えば、ミレックスXLCシリーズ、
 同XLシリーズ (以上、三井化学株式会社製、商品名) などを挙げる事ができる。

上記フェノール樹脂をエポキシ樹脂と組合せて使用する場合の配合量は、それぞれ
 エポキシ当量と水酸基当量の当量比で0.70/0.30～0.30/0.70とな
 るのが好ましく、0.65/0.35～0.35/0.65となるのがより好ましく、
 0.60/0.30～0.30/0.60となるのがさらに好ましく、0.55/0.
 45～0.45/0.55となるのが特に好ましい。配合比が上記範囲を超えると、
 接着剤にした際、硬化性に劣る可能性がある。

式 (I) のフェノール樹脂の製造に用いられるフェノール化合物としては、フェノ
 ール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-エチルフェノール、

p-エチルフェノール、o-n-プロピルフェノール、m-n-プロピルフェノール、
 p-n-プロピルフェノール、o-イソプロピルフェノール、m-イソプロピルフェ
 ノール、p-イソプロピルフェノール、o-n-ブチルフェノール、m-n-ブチル
 フェノール、p-n-ブチルフェノール、o-イソブチルフェノール、m-イソブチ
 5 ルフェノール、p-イソブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、
 2, 4-キシレノール、2, 6-キシレノール、3, 5-キシレノール、2, 4, 6
 -トリメチルフェノール、レゾルシン、カテコール、ハイドロキノ、4-メトキシ
 フェノール、o-フェニルフェノール、m-フェニルフェノール、p-フェニルフェ
 ノール、p-シクロヘキシルフェノール、o-アリルフェノール、p-アリルフェノ
 10 ール、o-ベンジルフェノール、p-ベンジルフェノール、o-クロロフェノール、
 p-クロロフェノール、o-ブロモフェノール、p-ブロモフェノール、o-ヨード
 フェノール、p-ヨードフェノール、o-フルオロフェノール、m-フルオロフェノ
 ール、p-フルオロフェノール等が例示される。これらのフェノール化合物は、単独
 用いてもよく、二種類以上を混合して用いてもよい。特に好ましくは、フェノール、
 15 o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール等が挙げられる。

式(I)のフェノール樹脂の製造に用いられる2価の連結基であるキシリレン化合
 物としては、次に示すキシリレンジハライド、キシリレンジグリコール及びその誘導
 体が用いることができる。すなわち、 α , α' -ジクロロ-p-キシレン、 α , α' -
 -ジクロロ-m-キシレン、 α , α' -ジクロロ-o-キシレン、 α , α' -ジプロ
 20 モ-p-キシレン、 α , α' -ジプロモ-m-キシレン、 α , α' -ジプロモ-o-
 キシレン、 α , α' -ジヨード-p-キシレン、 α , α' -ジヨード-m-キシレン、
 α , α' -ジヨード-o-キシレン、 α , α' -ジヒドロキシ-p-キシレン、 α ,
 α' -ジヒドロキシ-m-キシレン、 α , α' -ジヒドロキシ-o-キシレン、 α ,
 α' -ジメトキシ-p-キシレン、 α , α' -ジメトキシ-m-キシレン、 α , α' -
 25 -ジメトキシ-o-キシレン、 α , α' -ジエトキシ-p-キシレン、 α , α' -ジ
 エトキシ-m-キシレン、 α , α' -ジエトキシ-o-キシレン、 α , α' -ジ-n
 -プロポキシ-p-キシレン、 α , α' -n-プロポキシ-m-キシレン、 α , α' -
 -ジ-n-プロポキシ-o-キシレン、 α , α' -ジ-イソプロポキシ-p-キシレ
 ン、 α , α' -ジイソプロポキシ-m-キシレン、 α , α' -ジイソプロポキシ-o
 30 -キシレン、 α , α' -ジ-n-ブトキシ-p-キシレン、 α , α' -ジ-n-ブト

キシ-*m*-キシレン、 α , α' -ジ-*n*-ブトキシ-*o*-キシレン、 α , α' -ジイソブトキシ-*p*-キシレン、 α , α' -ジイソブトキシ-*m*-キシレン、 α , α' -ジイソブトキシ-*o*-キシレン、 α , α' -ジ-*tert*-ブトキシ-*p*-キシレン、 α , α' -ジ-*tert*-ブトキシ-*m*-キシレン、 α , α' -ジ-*tert*-ブトキシ-*o*-キシレンを挙げることが出来る。これらの内の一種類を単独で、あるいは二種以上を混合して用いられる。中でも好ましいのは α , α' -ジクロロ-*p*-キシレン、 α , α' -ジクロロ-*m*-キシレン、 α , α' -ジクロロ-*o*-キシレン、 α , α' -ジヒドロキシ-*p*-キシレン、 α , α' -ジヒドロキシ-*m*-キシレン、 α , α' -ジヒドロキシ-*o*-キシレン、 α , α' -ジメトキシ-*p*-キシレン、 α , α' -ジメトキシ-*m*-キシレン、 α , α' -ジメトキシ-*o*-キシレンである。

上記したフェノール化合物とキシリレン化合物を反応させる際には、塩酸、硫酸、リン酸、ポリリン酸等の鉱酸類；ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、*p*-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸等の有機カルボン酸類；トリフロロメタンスルホン酸等の超強酸類；アルカンスルホン酸型イオン交換樹脂のような、強酸性イオン交換樹脂類；パーフルオロアルカンスルホン酸型イオン交換樹脂の様な、超強酸性イオン交換樹脂類（商品名：ナフィオン、Nafion、Du Pont社製）；天然及び合成ゼオライト類；活性白土（酸性白土）類等の酸性触媒を用い、50～250℃において実質的に原料であるキシリレン化合物が消失し、且つ反応組成が一定になるまで反応させる。反応時間は原料や反応温度にもよるが、おおむね1時間～15時間程度であり、実際には、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）等により反応組成を追跡しながら決定すればよい。尚、例外的に、 α , α' -ジクロロ-*p*-キシレンのようなハロゲンキシレン誘導体を用いる場合は、対応するハロゲン化水素ガスを生じながら無触媒にて反応が進行するため、酸触媒は必要としない。その他の場合は、酸触媒の存在下において反応が進行し、対応する水又はアルコールが生じる。尚、フェノール化合物とキシリレン化合物との反応モル比は通常フェノール化合物を過剰に用い、反応後、未反応フェノール化合物を回収する。この時フェノール化合物の量により平均分子量が決定し、フェノール化合物がより多く過剰にあるほど平均分子量の低いフェノール樹脂が得られる。尚、フェノール化合物部分がアリルフェノールであるフェノール樹脂は、例えば、アリル化されていないフェノール樹脂を製造し、これにアリルハライドを反応させ、アリルエーテルを経て、クライゼン

転移によりアリル化する方法により得ることができる。

アミン類の例としては、脂肪族あるいは芳香族の第一級アミン、第二級アミン、第三級アミン、第四級アンモニウム塩及び脂肪族環状アミン類、グアニジン類、尿素誘導体等が挙げられる。

- 5 これらの化合物の一例としては、N, N-ベンジルジメチルアミン、2-（ジメチルアミノメチル）フェノール、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、テトラメチルグアニジン、トリエタノールアミン、N, N'-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 4. 0]-5-ノネン、
- 10 ヘキサメチレンテトラミン、ピリジン、ピコリン、ピペリジン、ピロリジン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ジメチルヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジフェニルアミン、N-メチルアニリン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリフェニルアミン、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウム
- 15 ムプロマイド、テトラメチルアンモニウムアイオダイド、トリエチレンテトラミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、ジシアンジアミド、トリルビグアニド、グアニル尿素、ジメチル尿素等が挙げられる。

- イミダゾール化合物の例としては、イミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、
- 20 2-ウンデシルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、4, 5-ジフェニルイミダゾール、2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン、2-ウンデシルイミダゾリン、2-ヘプタデシルイミダゾリン、2-イソプロピルイミダゾール、2, 4-ジメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾリン、2-フェニル-4-メチルイミダゾリン、
- 25 ベンズイミダゾール、1-シアノエチルイミダゾールなどが挙げられる。

酸無水物の例としては、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、ピロメリット酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等がある。

- 有機リン化合物としては、有機基を有するリン化合物であれば特に限定せれずに使用でき、例えば、ヘキサメチルリン酸トリアミド、リン酸トリ（ジクロロプロピル）、
- 30

リン酸トリ（クロロプロピル）、亜リン酸トリフェニル、リン酸トリメチル、フェニルフォスホン酸、トリフェニルフォスフィン、トリ-n-ブチルフォスフィン、ジフェニルフォスフィンなどが挙げられる。

これらの硬化剤は、単独、或いは、組み合わせて用いることもできる。

- 5 これら硬化剤の配合量は、エポキシ基の硬化反応を進行させることができれば、特に限定することなく使用できるが、好ましくは、エポキシ基1モルに対して、0.01～5.0当量の範囲で、特に好ましくは0.8～1.2当量の範囲で使用する。

なお、エポキシ樹脂及び硬化剤において、変異原性を有しない化合物、例えば、ビスフェノールAを使用しないものが、環境や人体への影響が小さいので好ましい。

- 10 本発明において使用される（c）エポキシ樹脂と非相溶性である高分子化合物としては、エポキシ樹脂と非相溶である限り、特に制限はないが、例えば、アクリル系共重合体、アクリルゴム等のゴム、シリコーン樹脂、シリコーン変性ポリアミドイミド等のシリコーン変性樹脂などが挙げられる。なお、エポキシ樹脂と非相溶であるとは、エポキシ樹脂と分離して二つ以上の相に分かれる性質をいう。樹脂の相溶性は、該エ
15 ポキシ樹脂と該アクリル共重合体を含むワニス（成分比＝1：1）から調製したフィルム（50μm）の可視光（600nm）透過率から定義する。透過率が50%以上を「相溶」とし、50%未満を「非相溶（相溶しない）」とする。本発明の高分子化合物は、該透過率が30%未満であるものが更に好ましい。

- 本発明の（c）高分子化合物は、反応性基（官能基）を有し、重量平均分子量が1
20 0万以上であるものが好ましい。本発明の反応性基としては、例えば、カルボン酸基、アミノ基、水酸基及びエポキシ基等が挙げられる。これらの中でも、官能基モノマーが、カルボン酸タイプのアクリル酸であると、橋架け反応が進行しやすく、ワニス状態でのゲル化、Bステージ状態での硬化度の上昇により接着力が低下することがある。そのため、これらを生ずることがないか、あるいは生じる場合でも期間が長いエポキシ
25 シ基を有するグリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレートを使用することがより好ましい。本発明の（c）高分子化合物としては、重量平均分子量が10万以上であるエポキシ基含有アクリル共重合体を使用することが更に好ましい。本発明の（c）成分は、高分子化合物を得る重合反応において、未反応モノマーが残存するように重合して得るか、又は高分子化合物を得た後、反応性基含有モノマーを添加する
30 ことによっても得ることができる。

なお、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法（GPC）で標準ポリスチレンによる検量線を用いたポリスチレン換算値である。

5 アクリル共重合体としては、例えば、アクリル酸エステルやメタクリル酸エステル及びアクリロニトリルなどの共重合体であるアクリルゴムが挙げられる。また、接着性及び耐熱性が高いことから、官能基としてグリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレートを0.5～6重量%を含み、ガラス転移温度（以下、「T_g」と略す）が-50℃以上30℃以下、更には-10℃以上30℃以下でかつ重量平均分子量が10万以上であるアクリル共重合体が特に好ましい。グリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレートを0.5～6重量%含み、T_gが-10℃以上でかつ重量平均分子量が10万以上であるアクリル共重合体としては、例えば、HTR-860P-3（帝国化学産業株式会社製、商品名）が挙げられる。官能基モノマーとして用いるグリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレートの量は、2～6重量%の共重合体比であることがより好ましい。より高い接着力を得るためには、2重量%以上が好ましく、6重量%を超えるとゲル化する可能性がある。残部はメチルアクリレート、メチルメタクリレートなどの炭素数1～8のアルキル基を有するアルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、およびスチレンやアクリロニトリルなどの混合物を用いることができる。これらの中でもエチル（メタ）アクリレート及び／又はブチル（メタ）アクリレートが特に好ましい。混合比率は、共重合体のT_gを考慮して調整することが好ましい。T_gが-10℃未満であるとBステージ状態での接着剤層又は接着フィルムのタック性が大きくなる傾向があり、取り扱い性が悪化することがある。重合方法は特に制限が無く、例えば、パール重合、溶液重合等が挙げられ、これらの方法により共重合体を得られる。

25 エポキシ基含有アクリル共重合体の重量平均分子量は、30万～300万であることが好ましく、50万～200万であることがより好ましい。重量平均分子量が30万未満であると、シート状、フィルム状での強度や可とう性の低下やタック性が増大する可能性があり、一方、300万を超えると、フロー性が小さく配線の回路充填性が低下する可能性がある。

30 上記（c）エポキシ樹脂と非相溶性である高分子化合物の添加量は、弾性率低減や成型時のフロー性抑制が可能なため、（a）エポキシ樹脂と（b）硬化剤との合計重量をAとし、（c）エポキシ樹脂と非相溶性である高分子化合物の重量をBとしたと

き、その比率A/Bが0.24~1.0であることが好ましい。高分子化合物の配合比率が0.24未満であると、弾性率の低減及び成形時のフロー性抑制効果が少ない傾向があり、一方、1.0を超えると、高温での取り扱い性が低下する傾向がある。

本発明の接着剤組成物には、更に、必要に応じて(d)フィラー及び/又は(e)
5 硬化促進剤を添加することができる。

本発明において使用される(d)フィラーとしては、無機フィラー及び有機フィラーが挙げられるが、その取り扱い性向上、熱伝導性向上、熔融粘度の調整及びチキソトロピック性付与などのために、無機フィラーを添加することが好ましい。

無機フィラーとしては特に制限が無く、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグ
10 ネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、ほう酸アルミウイスカ、窒化ほう素、結晶質シリカ、非晶質シリカなどが挙げられる。これらは、1種又は2種以上を併用することもできる。熱伝導性向上のためには、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、窒化ほう素、結晶性シリカ、非晶性シリカ等が
15 好ましい。熔融粘度の調整やチキソトロピック性の付与の目的には、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、結晶質シリカ、非晶質シリカなどが好ましい。

有機フィラーとしては、各種ゴムフィラーなどがあり、例えば、アクリロニトリル
20 ブタジエンゴムフィラー、シリコーンゴムフィラーなどが挙げられる。これらは低温における可とう性の向上及び低弾性率化に効果がある。

本発明において使用するフィラーは、水との接触角が100以下であることがより好ましい。水との接触角が100度超の場合、フィラーの添加効果が減少する傾向があり。水との接触角が60度以下である場合は特に耐リフロー性向上の効果が高く、
25 好ましい。フィラーの平均粒径は0.005 μ m以上、0.1 μ m以下であることが好ましい。平均粒径が0.005 μ m未満の場合、分散性、流動性が低下する傾向があり、0.1 μ mを超える場合、接着性の向上効果が減少する傾向がある。

なお、フィラーの水との接触角は以下の方法で測定される。フィラーを圧縮成型し平板を作製し、その上に水滴を滴下し、その水滴が平板と接触する角度を接触角計で
30 測定する。接触角の値は、この測定を10回行い、その平均値を使用する。

このようなフィラーとしてはシリカ、アルミナ、アンチモン酸化物などが挙げられる。シリカはシーアイ化成株式会社からナノテック SiO₂（接触角：43度、平均粒径：0.012 μm）という商品名で、或いは日本アエロジル株式会社からアエロジル R972（平均粒径：0.016 μm）という商品名で市販されている。アルミナは、
5 シーアイ化成株式会社からナノテック Al₂O₃（接触角：55度、平均粒径：0.033 μm）という商品名で市販されている。三酸化二アンチモンは日本精鉱株式会社から FATOX-U（接触角：43度、平均粒径：0.02 μm）という商品名で市販されている。

フィラーの添加量はエポキシ樹脂及びその硬化剤 100 重量部に対して 0 重量部以上 50 重量部以下であることが好ましい。使用量が 50 重量部を超えると、接着剤の
10 貯蔵弾性率の上昇、接着性の低下などの問題が起こりやすくなる傾向がある。更に好ましくは 5 重量部以上 40 重量部未満であり、特に好ましくは 10 重量部以上 30 重量部未満である。

本発明の接着剤組成物に使用される（e）硬化促進剤としては、特に制限が無く、
15 例えば、第三級アミン、イミダゾール類、第四級アンモニウム塩などを用いることができる。イミダゾール類としては、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテート等が挙げられ、これらは 1 種又は 2 種以上を併用することもできる。イミダゾール類は、例えば、四国化成工業（株）
20 から、2E4MZ、2PZ-CN、2PZ-CNS という商品名で市販されている。

また、フィルムの使用期間が長くなる点で潜在性を有する硬化促進剤であることが好ましい。その代表例としてはジシアンジアミド、アジピン酸ジヒドラジド等のジヒドラジド化合物、グアナミン酸、メラミン酸、エポキシ化合物とイミダゾール化合物との付加化合物、エポキシ化合物とジアルキルアミン類との付加化合物、アミンとチオ尿素との付加化合物、アミンとイソシアネートとの付加化合物などが挙げられる。
25 また、室温での活性を低減できる点でアダクト型の構造をとっているものが好ましい。

（e）硬化促進剤の配合量は、エポキシ樹脂及び硬化剤との総量に対して 0～5.0 重量%とすることが好ましく、0.05～3.0 重量%とすることがより好ましく、更には 0.2～3.0 重量%とすることがより好ましい。硬化促進剤の配合量が 5.0 重量%を超えると、保存安定性が低下し、ポットライフが不十分となる傾向がある。
30

また、本発明においては、この接着剤組成物の硬化物が、240℃で引張り弾性を測定した場合、1～20MPaであることが好ましい。引張り弾性率が20MPaを超える場合には応力緩和性が低下し、そりなどが発生しやすくなり、一方、1MPa未満の場合には、リフロックラックが発生しやすくなる。

- 5 なお、240℃での引張り弾性率の測定は次のように行われる。まず、初期長20mm（L）、厚さ約50μmの接着剤組成物を170℃で1時間硬化させ、硬化フィルムを作成する。この硬化フィルムに一定荷重1～10kg（W）を印荷した状態で240℃の恒温槽に投入する。投入後、硬化フィルムの温度が240℃に達した後、硬化フィルムの伸び量（ΔL）と断面積（S）を求めて下記の式から引張り弾性率（E'）を算出する。

$$E' = L \cdot W / (\Delta L \cdot S)$$

- 本発明の接着剤組成物を270℃で加熱した際の重量減少率は、2重量%以下であることが好ましく、より好ましくは1.5重量%であり、さらに好ましくは1重量%である。加熱時の重量減少率がこれより大きいと、その使用時に周辺機器を汚染する傾向がある。

- 15 本発明の接着剤組成物には、その可とう性や耐リフロックラック性向上のため、且、エポキシ樹脂と相溶性がある高分子量樹脂を添加することができる。エポキシ樹脂と相溶性がある高分子量樹脂としては特に制限が無く、例えば、フェノキシ樹脂、高分子量エポキシ樹脂、超高分子量エポキシ樹脂、極性の大きい官能基含有ゴム、極性の大きい官能基含有反応性ゴム等を使用することができる。

フェノキシ樹脂は、東都化成(株)から、フェノトートYP-40、フェノトートYP-50という商品名で市販されている。また、フェノキシアソシエート社から、PKHC、PKHH、PKHJという商品名でも市販されている。

- 25 高分子量エポキシ樹脂としては、分子量が3万～8万の高分子量エポキシ樹脂、さらには、分子量が8万を越える超高分子量エポキシ樹脂（特公平7-59617号公報、特公平7-59618号公報、特公平7-59619号公報、特公平7-59620号公報、特公平7-64911号公報、特公平7-68327号公報等参照）が挙げられる。極性の大きい官能基含有反応性ゴムとして、カルボキシル基含有アクリロニトリルブタジエンゴムは、JSR(株)から、PNR-1という商品名で市販されている。

エポキシ樹脂と相溶性がある高分子量樹脂の使用量は、エポキシ樹脂 100 重量部に対して、40 重量部以下とするのが好ましい。40 重量部を超えると、エポキシ樹脂層の Tg を低下させる可能性がある。

- また、本発明の接着剤組成物には、異種材料間の界面結合を良くするために、更に、
- 5 各種カップリング剤を添加することもできる。カップリング剤としては、シラン系、チタン系、アルミニウム系などが挙げられるが、シラン系カップリング剤が最も好ましい。

- シラン系カップリング剤としては、特に制限は無く、例えば、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリエトキシシラン、
- 10 ビニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロキシル）エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、N- β -（アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、
- 15 N- β -（アミノエチル）- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-メチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、トリアミノプロピルトリメトキシシラン、3-（4，5-ジヒドロ）イミダゾール-1-イルプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルジメトキシシラン、3-シアノプロピルリエトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、N，0-ビス（トリメチルシリル）アトアミド、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリクロロシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、アリルトリクロロシラン、オクチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、
- 25 フェニルトリエトキシシラン、メチルトリ（メタクリロイルオキシエトキシ）シラン、
- 30

- メチルトリ（グリシジルオキシ）シラン、N-β-（N-ビニルベンジルアミノエチル
 -γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、オクタデシルジメチル〔3-（トリメ
 キシシリル）プロピル〕アンモニウムクロライド、γ-クロロプロピルメチルジク
 ロシラン、γ-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、γ-クロロプロピルメチ
 5 ジエトキシシラン、トリメチルシリルイソシアネート、ジメチルシリルイソシアネ
 ート、メチルシリルトリイソシアネート、ビニルシリルトリイソシアネート、フェニ
 シリルトリイソシアネート、テトライソシアネートシラン、エトキシシランイソシ
 ネートなどを使用することができ、これらの1種又は2種以上を併用することもでき
 る。
- 10 チタン系カップリング剤としては、特に制限は無く、例えば、イソプロピルトリ
 クタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イ
 ソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルイソステア
 ロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ（ジオクチルホスフェート）チタネ
 ート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチ
 15 パイロホスフェート）チタネート、イソプロピルトリス（n-アミノエチル）チタ
 ンレート、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート、テトラ
 オクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、テトラ（2，2-ジアリルオ
 シメチルー1-ブチル）ビス（ジトリデシル）ホスファイトチタネート、ジクミル
 フェニルオキシアセテートチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシ
 20 アセテートチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラノルマルブチルチ
 タネート、ブチルチタネートダイマー、テトラ（2-エチルヘキシル）チタネート、リ
 タンアセチルアセトネート、ポリチタンアエチルアセトネート、チタンオクチレン
 グリコレート、チタンラクテートアンモニウム塩、チタンラクテート、チタンラクテ
 ートエチルエステル、チタンチリエタノールアミネート、ポリヒドロキシチタンステ
 25 レート、テトラメチルオルソチタネート、テトラエチルオルソチタネート、テトラ
 プロピルオルソチタネート、テトライソブチルオルソチタネート、ステアリルチタ
 ネート、クレシルチタネートモノマー、クレシルチタネートポリマー、ジイソプロ
 ポキ
 -ビス（2，4-ペンタジオネート）チタニウム（IV）、ジイソプロピル-ビス-
 リエタノールアミノチタネート、オクチレングリコールチタネート、テトラ-n-
 30 トキシチタンポリマー、トリ-n-ブトキシチタンモノステアレートポリマー、ト

ー n ーブトキシチタンモノステアレートなどを使用することができ、これらの1種又は2種以上を併用することもできる。

アルミニウム系カップリング剤としては、特に制限は無く、例えば、エチルアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス（エチルアセテート）、アルキルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムモノアセチルアセテートビス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムトリ（アセチルアセトネート）、アルミニウム＝モノイソプロポキシモノオレオキシエチルアセトアセテート、アルミニウム＝ジ－ n ーブトキシド－モノ－エチルアセトアセテート、アルミニウム＝ジ－イソ－プロポキシド－モノ－エチルアセトアセテート等のアルミニウムキレート化合物、アルミニウムイソプロピレート、モノ－ sec －ブトシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウム－ sec －ブチレート、アルミニウムエチレート等のアルミニウムアルコレートなどを使用することができ、これらの1種又は2種以上を併用することもできる。

カップリング剤の添加量は、その効果や耐熱性およびコストから、樹脂の合計100重量部に対し、0～10重量部とするのが好ましい。

さらに本発明の接着剤組成物には、イオン性不純物を吸着して、吸湿時の絶縁信頼性をよくするために、イオン捕捉剤を添加することもできる。イオン捕捉剤としては、特に制限が無く、銅がイオン化して溶け出すのを防止するため銅害防止剤として知られる化合物、例えば、トリアジンチオール化合物、ビスフェノール系還元剤などを使用することができ、ジルコニウム系、アンチモンビスマス系マグネシウムアルミニウム化合物等の無機イオン吸着剤を使用することもできる。

イオン捕捉剤の添加量は、添加による効果や耐熱性、コストなどから、接着剤組成物100重量部に対し、0～10重量部とすることが好ましい。

本発明の接着剤組成物及び接着フィルムは、前記したように、（a）エポキシ樹脂、（b）硬化剤、及び（c）エポキシ樹脂と非相溶性である高分子化合物、並びに必要に応じて（d）フィラー及び／又は（e）硬化促進剤を含有する組成物からなり、硬化した段階における硬化物の断面において、成分が二相に分離しているものである。ここでいう二相とは、硬化物が海／島構造を有することをいう。本発明における海／島構造とは、接着剤組成物を硬化した状態の断面を研磨し、走査型電子顕微鏡などを使用して観察した場合に、例えば、共立出版刊、「高分子新素材 one point ポリマー

アロイ」16頁に記載されているように、観察像が連続相（「海」という）と分散相（「島」という）からなる不均一な構造を有するものを意味する。

本発明において、効果した段階での断面において、成分が二相に分離していることを特徴とする接着剤組成物及び接着フィルムは、例えば、エポキシ樹脂、シアネート樹脂、フェノール樹脂及びその硬化剤、及びそれらと非相溶である高分子化合物、例えば、アルリルゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、シリコーンゴム、ポリウレタン、ポリイミド、ポリアミドイミドなど、及びそれらの共重合物又は混合物、並びに必要に応じてフィラー及び／又は硬化促進剤からなる組成物又はそのフィルム状物（接着フィルム）により達成される。

- 10 本発明においては、上記二相が海相と島相からなり、島相の外周長さSが断面積Vに対して下記式（1）：

$$\frac{S}{\sqrt{V}} > 3.6 \quad (1)$$

の関係の有するものであることが、海相と島相間の密着性が高く、接着性が高いことから好ましい。また、上記式（1）は $S / (V^{1/2}) > 4.0$ であることが、更に海相と島相間の密着性がより高いことから好ましい。

- 15 本発明において、二相が海相と島相からなり、島相の外周長さSが断面積Vに対して $S / (V^{1/2}) > 3.6$ で示される関係を有する接着剤組成物及び接着フィルムは、例えば、エポキシ樹脂及びその硬化剤、及びそれらと非相溶である高分子化合物、例えば、フェノキシ樹脂など、並びにフィラー及び硬化促進剤からなる組成物又はそのフィルム状物（接着フィルム）により達成される。特にフィラーを含有するものが好ましく、0.005～0.1μmの平均粒径を有するフィラーを含有するものが特に
- 20 好ましい。また、フィラーがシリカであり、表面が有機物でコーティングされたものが好ましい。

本発明においては、また、240℃における貯蔵弾性率が1～20MPaの硬化物を与える接着剤組成物が提供される。

- 25 このような特性を有する接着剤組成物は、例えば、エポキシ樹脂、シアネート樹脂、フェノール樹脂及びその硬化剤、及びそれらと非相溶である高分子化合物、並びにフィラー及び硬化促進剤からなる組成物により達成される。特にフィラーを含有するものが好ましく、0.005～0.1μmの平均粒径を有するフィラーを含有するものが特に好ましい。

本発明においては、更に、硬化した段階で、 $0.01\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ の平均径を有する空孔を有し、空孔の体積含有率が $0.1\sim 20$ 体積%である接着剤組成物またはそのフィルム状物（接着フィルム）が提供される。

本発明の接着フィルムは、平均径 $0.01\sim 2.0\mu\text{m}$ の空孔を有するものであり、
5 $0.03\sim 0.1\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

本発明において、接着フィルムの有する空孔とは、空隙、空間、隙間等を意味し、空孔の平均径とはその空孔の体積をおおよそ球に換算した場合の直径を意味する。

空孔の平均径が $0.01\mu\text{m}$ 未満、あるいは $2.0\mu\text{m}$ を超える場合、耐PCT性（接着強度低下低減）が劣ることがある。

10 空孔の体積含有率は、接着フィルムの $0.1\sim 20$ 体積%である。 0.1 体積%未満の場合、空孔の存在効果が小さく、耐PCT性が劣る。 20 体積%を超える場合、耐リフロー性、耐PCT性が低下する。空孔は均一に分散していることがより好ましい。

空孔の体積含有率測定は、以下の方法で算出する。

15 (1) 走査型電子顕微鏡（SEM）で用いたフィラーの平均粒径の 100 倍の長さを1辺とする正方形面積を有し、かつ空孔数 50 個存在する場所を設定する。

(2) その正方形面積と 50 個の空孔の面積を次の方法で求める。密度および膜厚が均一な透明なフィルムをSEM写真上に載せて 50 個すべての空孔の形に沿ってペンでトレース後、そのトレース部分を切り離す。

20 (3) 一定の面積部分（ 50 個の空孔部分を含む）を（2）と同様にペンでトレース後、そのトレース部分を切り離す。

(4) 切り離した（2）と（3）の重量を測定し、 $(2)/(3)$ を求める。

(5) $V = [(2)/(3)]^{3/2}$ を求める。

(6) (1)～(5)を5回繰り返し、得られたVの平均値を体積含有率とする。

25 本発明の接着剤組成物及び接着フィルムとしては、(a)エポキシ樹脂、(b)硬化剤及び(c)エポキシ樹脂と非相溶性である高分子化合物、並びに必要に応じて(d)フィラー及び(e)硬化促進剤を含有する組成物の硬化物からなり、平均径 $0.01\sim 2.0\mu\text{m}$ の空孔を有し、空孔の体積含有率が $0.1\sim 20$ 体積%であるものがとりわけ好ましい。

30 本発明においては、また、フローの低下量が 60°C 、 72 時間後において 50% 以

下であることを特徴とする接着フィルムが提供される。

接着フィルムのフローの低下量が50%以下の場合、接着フィルムの25℃又は5℃での保存期間が長く、長期保管が可能であるために好ましい。なお、フローの低下量は、以下の手順で測定することができる。

- 5 まず、1 cm x 2 cmのサイズに打ち抜いた接着フィルムを160℃、1 MPa、18秒の条件でプレスする。4個の試料について端部からはみだした試料の長さを光学顕微鏡で各試料についてそれぞれ2点測定し、平均長さを求め、これをフロー量とした。初期のフロー量 $F_{(0)}$ と60℃、72時間後のフロー量 $F_{(72)}$ から60℃、72時間後のフローの低下量を以下の式により求める。

10
$$\text{フローの低下量 (\%)} = (F_{(0)} - F_{(72)}) / F_{(0)} \times 100$$

また、本発明の接着フィルムは、(a) エポキシ樹脂、(b) 硬化剤、(c) エポキシ樹脂と非相溶性である高分子化合物 (d) フィラー及び (e) 硬化促進剤を含有する組成物の硬化物からなり、前記 (a) ~ (e) の成分が、

$$0.75 > a/b$$

- 15 ここで、aは、(d) フィラーの水との接触角を表し、bは、(a)、(b)、(c) 及び (e) の配合物を塗布、乾燥させたものの水との接触角を表す、
の関係を満たすものであることが好ましい。

- 上記特性を有する接着フィルムは、例えば、エポキシ樹脂、シアネート樹脂、フェノール樹脂及びその硬化剤、及びそれらと非相溶である高分子化合物、例えば、アル
20 リルゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、シリコーンゴム、ポリウレタン、ポリイミド、ポリアミドイミドなど、及びそれらの共重合物又は混合物、並びに必要に応じてフィラー及び/又は硬化促進剤からなる組成物又はそのフィルム状物により達成される。特にエポキシ樹脂、及びその硬化剤、及びそれらと非相溶であるグリシジルアルクレート又はグリシジメタクリレートを1.5~2.0重量%含有する重量平
25 均分子量が10万以上のエポキシ基含有アクリル共重合体、並びにフィラー及び硬化促進剤からなる接着フィルムにより達成される。特に、エポキシ樹脂の軟化点が50℃以上のものを使用することが好ましい。また、硬化剤が前記一般式 (I) で示されるフェノール樹脂であることが好ましい。

- 本発明の接着フィルムは、前記 (a) ~ (e) からなる接着剤組成物を塗布、乾燥
30 してなり、前記 (a) ~ (e) の成分が、 $0.75 > a/b$ (ここで、a及びbは、

前記のとおりである) の関係を満たすように選ばれたものであることが好ましい。

0.75 > a/b すなわち、a/b が 0.75 未満であることが好ましく、0.6 未満であることがより好ましく、0.50 未満であることが特に好ましい。a/b の下限は 0.25 程度である。

- 5 a/b が、0.75 以上であると、吸湿後の接着性が劣ることがある。

なお、フィラーと水との接触角 a は前記した方法で測定される。(a)、(b)、(c) 及び (e) の配合物を塗布、乾燥させたものの水との接触角 b も同様に測定される。

- 更に、本発明の接着剤組成物及び接着フィルムは、(a) ~ (e) の成分の配合割合が、

(a) エポキシ樹脂と (b) 硬化剤との合計 49.5 ~ 17.0 重量%、

(c) 高分子化合物 50.0 ~ 70.0 重量%、

(d) フィラー 0.45 ~ 10.0 重量% 及び

(e) 硬化促進剤 0.05 ~ 3.0 重量%

- 15 から成るものであることが好ましい。

(a) エポキシ樹脂及び (b) 硬化剤の合計の配合量は、17.0 ~ 49.5 重量% であることが好ましい。17.0 重量% 未満では、接着性、成形性（フロー性）等が不十分となる傾向があり、一方、49.5 重量% を超えると、弾性率が高くなりすぎる傾向がある。

- 20 ここで、(a) エポキシ樹脂と (b) 硬化剤との比率 [(a) : (b)] は、33 : 67 ~ 75 : 25 であることが好ましい。この比率で、(a) エポキシ樹脂が多すぎると、耐熱性、成形性（フロー性）等が不十分となる傾向があり、(b) 硬化剤が多すぎると成形性（フロー性）等が不十分となる傾向がある。

- 25 上記した配合からなる組成物を使用することにより、吸湿後の耐熱性、耐リフロー性、吸湿後の接着性などに優れた接着フィルムを得ることができる。

- 本発明の接着フィルムは、また、(a) エポキシ樹脂と (b) 前記式 (I) で示されるフェノール樹脂の合計重量を A とし、(c) 0.5 ~ 6 重量% の反応性基含有モノマーを含む、重量平均分子量が 10 万以上であるアクリル共重合体の重量を B としたとき、その比率 A/B が 0.24 ~ 1.0 である接着剤組成物からなることが好ましい。
- 30 い。

本発明においては、上記接着剤組成物とポリイミドフィルムとの積層硬化物からなり、該積層硬化物の240℃で測定したピール強度が50N/mm以上である接着フィルムが提供される。本発明においては、また、該積層硬化物が、吸湿処理後の260℃、120秒間の熱処理において、該積層硬化物中に直径異2mm以上の剥離が生じないものである接着フィルムが提供される。本発明においては、更に、85℃、85%相対湿度、168時間の吸湿処理後に、260℃のリフロー炉を120秒間とおした時、接着剤層と半導体チップ間に直径1mm以上の剥離が生じないものである半導体装置が提供される。

上記した接着フィルム及び半導体装置は、例えば、エポキシ樹脂、シアネート樹脂、フェノール樹脂及びその硬化剤、及びそれらと非相溶であり、架橋性の官能基を有する高分子化合物、並びに必要に応じてフィラー及び／又は硬化促進剤からなる組成物又はそのフィルム状物及びそれらを適用した半導体装置により達成される。特にエポキシ樹脂、及びその硬化剤、及びそれらと非相溶であるグリシジルアルクレート又はグリシジルメタクリレートを1.5～6.0重量%含有する重量平均分子量が10万以上のエポキシ基含有アクリル共重合体、並びにフィラー及び硬化促進剤からなる接着フィルムにより達成される。特に、エポキシ樹脂の軟化点が50℃以上のものを使用することが好ましい。また、硬化剤が前記一般式(I)で示されるフェノール樹脂であることが好ましい。特に0.005～0.1μmの平均粒径を有するフィラーを含有するものが好ましい。また、フィラーがシリカであり、表面が有機物でコーティングされたものが好ましい。

本発明の接着剤組成物は、式(I)で示される低吸湿性フェノール樹脂を用いることによる優れた耐吸湿特性が、反応性基含有モノマーを含むアクリル共重合体を用い適切な架橋構造を形成させることによる優れた耐リフロックラック特性が、及びエポキシ樹脂と非相溶性のアクリル共重合体を用いることにより、硬化後に明確な海島構造を形成させることによる、優れた耐リフロックラック特性及び耐熱特性が得られるものである。更に、無機フィラーの添加により高温弾性率が高く、かつ高温ピール強度が高くなり、リフロックラック防止効果が働き、耐リフロックラック性に優れる接着剤組成物を得ることができる。

本発明の接着フィルムは、本発明の接着剤組成物をメチルエチルケトン、トルエン、シクロヘキサノンなどの溶剤に溶解あるいは分散してワニスとし、ポリテトラフルオ

ロエチレンフィルム、表面を離型処理したポリエチレンテレフタレートフィルムなどの支持体フィルム上に塗布、加熱、乾燥し、溶剤を除去することにより、支持体フィルム上に形成された接着剤層として得られる。

5 この際の加熱条件としては、例えば、80～250℃で、10分間～20時間程度であることが好ましい。

前記支持体フィルムとしては、ポリテトラフルオロエチレンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリイミドフィルムなどのプラスチックフィルムを使用することができ、これらプラスチックフィルムは表面を離型処理して使用することもできる。支持体フィルムは、使用時に剥離して接着剤層のみを使用することもできるし、支持体フィルムとともに使用し、後で除去することもできる。

使用時に支持体フィルムを剥離して接着剤層（すなわち接着フィルム）のみを使用することもできるし、支持体フィルムとともに使用し、後で除去することもできる。

15 支持体フィルムへのワニスの塗布方法としては、公知の方法を用いることができ、例えば、ナイフコート法、ロールコート法、スプレーコート法、グラビアコート法、バーコート法、カーテンコート法等が挙げられる。

接着剤層（すなわち接着フィルム）の厚さは、特に制限されるものではないが、3～300μmであることが好ましく、25～250μmであることがより好ましく、10～200μmであることが更に好ましく、20～100μmであることが特に好ましい。3μmより薄いと応力緩和効果が乏しくなる傾向があり、300μmより厚いと経済的でなくなる。

前記ワニス化の溶剤としては、特に制限は無いが、フィルム作製時の揮発性等を考慮し、メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン、2-エトキシエタノール、トルエン、キシレン、ブチルセルソルブ、メタノール、エタノール、2-メトキシエタノールなど比較的低沸点の溶媒を使用するのが好ましい。また、塗膜性を向上させるなどの目的で、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、シクロヘキサノンなど比較的高沸点の溶媒を加えることもできる。

25 本発明の接着剤組成物にフィラーを添加した際のワニスの製造には、フィラーの分散性を考慮して、らいかい機、3本ロール、ボールミル及びビーズミルなどを使用するものが好ましく、これらを組み合わせて使用することもできる。また、フィラーと低分

子化合物をあらかじめ混合した後、高分子化合物を配合することによって、混合する時間を短縮することも可能となる。また、ワニスとした後、真空脱気等によってワニス中の気泡を除去することが好ましい。

また、本発明においてフィラーを接着剤組成物に添加する場合、エポキシ樹脂及び硬化剤とフィラーを混合した後、それらの混合物にエポキシ樹脂と非相溶性の高分子化合物を混合することにより接着剤組成物を製造する方法を採用することが好ましい。この製造法をとることにより、フィラーの界面にエポキシ樹脂の膜が形成されるため、ゴムとエポキシ樹脂が相分離して硬化した後も、エポキシ樹脂相中に多くのフィラーが残存しており、エポキシ樹脂とフィラーの界面の補強硬化が大きくなり、耐熱性が向上する。硬化後のエポキシ樹脂相に含有されているフィラーの体積 V_A と、ゴム成分の相に含有されているフィラーの体積 V_B の比 V_A/V_B が1.2以上であることが好ましい。 V_A/V_B が1.2未満であると、A、B界面の補強効果が不足し、耐熱性が不十分となる傾向がある。 V_A/V_B は2以上であることが特に好ましく、さらに好ましくは4以上である。なお、 V_A/V_B は以下の手順で測定することができる。フィルムを破断面を走査型電子顕微鏡で観察し、A、Bを主成分とする領域についてそれぞれXMAでフィラーを形成する原子のピークを測定する。このピークの高さの比で V_A/V_B が決定される。

また、本発明の接着フィルムにおける接着剤層は、所望の厚さを得るために、2枚以上を貼り合わせることもできる。この場合には、接着剤層同士の剥離が発生しないような貼り合わせ条件が必要である。

本発明の接着フィルムは、コア材となるフィルムの両面に形成し、接着部材を形成し、これを使用することができる。この接着部材は、フィルムの取り扱い性及び金型による打ち抜き性が向上するという利点を有する。コア材の厚みは、 $5 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましいが、これに制限されるものではない。

コア材に用いられるフィルムとしては、特に制限は無いが、好ましくは、耐熱性熱可塑フィルムであり、更に好ましくは、軟化点温度が 260°C 以上の耐熱性熱可塑フィルムである。軟化点温度が 260°C 未満の耐熱性熱可塑フィルムをコア材に用いると、はんだリフローなどの高温時に接着フィルムが剥離する可能性がある。更には、液晶ポリマーを用いた耐熱性熱可塑フィルム、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、全芳香族ポリエステル、ポリテトラフルオ

ロエチレン、エチレン-テトラフルオロエチレンコポリマー、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテルコポリマーなどが好適に用いられる。また、耐熱性熱可塑性フィルムは、接着剤層の弾性率低減のため、多孔質フィルムを用いることもできる。

- 5 コア材の両面に形成される接着剤層は、接着剤組成物を溶剤に溶解ないし分散してワニスとすることができる。このワニスをコア材となる耐熱性熱可塑性フィルム上に塗布、加熱して溶剤を除去することにより接着フィルムを耐熱性熱可塑性フィルム上に形成することができる。塗布方法としては前述の方法等を使用することができる。この工程を耐熱性熱可塑性フィルムの両面について行うことにより、コア材の両面に接着剤層を形成した接着フィルムを作製することができる。この場合には、両面の接着剤層同士がブロッキングしないようにカバーフィルムで表面を保護することが好ましい。しかし、ブロッキングが起こらない場合には、経済的な理由からカバーフィルムを用いないことが好ましく、制限を加えるものではない。
- 10

- また、接着剤組成物を溶剤に溶解ないし分散してワニスとしたものを、前述の支持体フィルム上に塗布、加熱し溶剤を除去することにより接着剤層を支持体フィルム上に形成し、この接着剤層をコア材の両面に貼り合わせるによりコア材の両面に接着剤層を形成した接着フィルムを作製することもできる。この場合には、支持体フィルムをカバーフィルムとして用いることもできる。
- 15

- 本発明の半導体搭載用基板としては、ダイパットを有するリードフレーム、セラミック基板や有機基板など基板材質に限定されことなく用いることができる。セラミック基板としては、アルミナ基板、窒化アルミ基板などを用いることができる。有機基板としては、ガラスクロスにエポキシ樹脂を含漬させたFR-4基板、ビスマレイミド-トリアジン樹脂を含漬させたBT基板、さらにはポリイミドフィルムを基材として用いたポリイミドフィルム基板などを用いることができる。
- 20

- 25 配線の形状としては、片面配線、両面配線、多層配線いずれの構造でも良く、必要に応じて電氣的に接続された貫通孔、非貫通孔を設けても良い。
- さらに、配線が半導体装置の外部表面に現れる場合には、保護樹脂層を設けることが好ましい。

- 接着フィルムを支持部材へ張り付ける方法としては、接着フィルムを所定の形状に切断し、その切断された接着フィルムを支持部材の所望の位置に熱圧着する方法が一
- 30

般的ではあるが、これに限定されるものではない。

半導体チップと配線基板とを接着した半導体装置は、半導体チップと配線基板の間に接着フィルムを第1の接着剤層が半導体チップ側の面になるように配設し、熱圧着することによって製造することができる。また、前記の接着フィルムを備えた半導体
5 搭載用配線基板に半導体チップを載せ、熱圧着しても良い。半導体ウエハに接着フィルム、及びダイシングテープをラミネートした後、ウエハ及び接着フィルムをチップに切断し、その後、回路付き基板または回路付きフィルムとチップを、接着フィルムを介して接着する半導体装置の製造工程は、チップ毎の接着フィルム貼付の工程を省くことができる点で好ましい。

10 本発明の半導体装置の構造としては、半導体素子の電極と支持部材とがワイヤーボンディングで接続されている構造、半導体素子の電極と支持部材とがテープオートメーテッドボンディング（TAB）のインナーリードボンディングで接続されている構造等があるが、これらに限定されるものではなく、何れの場合でも効果がある。

半導体チップと回路付き基板または回路付きフィルムを、接着フィルムを介して接
15 着する半導体装置の製造工程において、熱圧着の条件は配線板の回路を空隙無く埋め込み、十分な接着性を発現する程度の温度、荷重、時間で貼りつければよい。チップの破損が起こりにくい点で荷重が196kPa以下であることが好ましく、特に98kPa以下が好ましい。

半導体素子としては、IC、LSI、VLSI等一般の半導体素子を使用すること
20 ができる。

半導体素子と支持部材の間に発生する熱応力は、半導体素子と支持部材の面積差が小さい場合に著しいが、本発明の半導体装置は低弾性率の接着フィルムを用いることによりその熱応力を緩和して信頼性を確保する。これらの効果は、半導体素子の面積が、支持部材の面積の70%以上である場合に非常に有効に現れるものである。また、
25 このように半導体素子と支持部材の面積差が小さい半導体装置においては、外部接続端子はエリア状に設けられる場合が多い。

また、本発明の接着フィルムの特性として、前記接着フィルムを支持部材の所望の位置に熱圧着する工程や、ワイヤーボンディングで接続する工程等、加熱される工程において、接着剤層からの揮発分を抑制できる。

30 本発明の接着フィルムを備えた半導体搭載用配線基板に用いる配線基板としては、

セラミック基板や有機基板など基板材質に限定されることなく用いることができる。例えばセラミック基板としては、アルミナ基板、窒化アルミ基板などを用いることができる。また、有機基板としては、ガラスクロスにエポキシ樹脂を含浸させたFR-4基板、ビスマレイミド-トリアジン樹脂を含浸させたBT基板、さらにはポリイミドフィルムを基材として用いたポリイミドフィルム基板などを用いることができる。

配線の形状としては、片面配線、両面配線、多層配線いずれの構造でも良く、必要に応じて電氣的に接続された貫通孔、非貫通孔を設けても良い。

さらに、配線が半導体装置の外部表面に現れる場合には、保護樹脂層を設けることが好ましい。

- 10 接着フィルムを配線基板へ張り付ける方法としては、接着フィルムを所定の形状に切断し、その切断された接着フィルムを配線基板の所望の位置に熱圧着する方法が一般的ではあるが、これを限定するものではない。

実施例

- 15 以下において本発明を実施例に基づき更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

(試料1)

- 20 ○ークレゾールノボラック型エポキシ樹脂：YDCN-703（東都化成株式会社製、商品名、エポキシ当量210）61重量部、ビスフェノールAノボラック樹脂：プライオーフェンLF2882（大日本インキ化学工業株式会社製、商品名）39重量部、エポキシ基含有アクリルゴム：HTR-860P-3（帝国化学産業株式会社製、商品名、分子量100万、 T_g -7℃）150重量部、硬化剤として1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール：キュアゾール2PZ-CN（四国化成工業株式
- 25 会社製、商品名）0.5重量部及びγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン：NUC A-187（日本ユニカー株式会社製、商品名）0.7重量部からなる接着剤組成物1に、メチルエチルケトンを加えて攪拌混合し、真空脱気した。

- この接着剤ワニスを、厚さ75μmの離型処理したポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布し、140℃で5分間加熱乾燥して、膜厚が75μmのBステージ状態の塗膜を形成し、支持体フィルムを備えた接着フィルム（接着フィルム1）を作製
- 30

した。

この接着フィルムを25℃、50%RH（相対湿度）の雰囲気で保管したところ、1日後でフロー量390μm、接着強度620N/m、30日後でフロー量170μm、接着強度550N/m、90日後でフロー量35μm、接着強度280N/mであった。フロー量は、75μm厚のフィルム状接着剤をφ10mmのポンチで打ち抜き、25mm×25mmに切断した2枚のポリエチレンテレフタレートフィルムの中
5 央部に挟み、100℃、3MPa、5分の条件でプレスした後のサンプルの大きさを測定し、プレス前後の半径の差を測定した。また、接着強度は、フィルム状接着剤の両面に50μmのポリイミドフィルム（宇部興産（株）製商品名ユービレックスS（T
10 g：500℃以上）を使用）をホットロールラミネーターを用いて温度100℃、圧力0.3MPa、速度0.3m/minの条件で貼り合わせ、その後170℃の温度で1時間硬化させ、10mm幅にカットしたサンプルの両面のポリイミドフィルムを支持し、室温の雰囲気中で180度方向に50mm/minの速度でT字ピール強度を測定した。

15 さらに、接着フィルムを170℃1時間硬化させた接着剤組成物の貯蔵弾性率を動的粘弾性測定装置（レオロジ社製、DVE-V4）を用いて測定（サンプルサイズ：長さ20mm、幅4mm、膜厚80μm、昇温速度5℃/min、引張りモード、10Hz、自動静荷重）した結果、25℃で380MPa、260℃で5MPaであった。

20 前記接着フィルム1を所定の温度に加熱した熱盤上に2分間放置し、加熱前後の質量変化から下式によって揮発分量を算出した。

$$\text{揮発分量 (質量\%)} = \frac{\text{加熱前の接着フィルム重量 (g)} - \text{加熱後の接着フィルム重量 (g)}}{\text{加熱前の接着フィルム重量 (g)}} \times 100$$

前記接着フィルム1を温度110℃、圧力0.3MPa、速度0.3m/minの条件でホットロールラミネーターを用いて貼り合わせ、厚さ150μmの単層フィルム状の接着部材を作製した。

25 得られた接着部材を用いて、半導体チップと厚み25μmのポリイミドフィルムを基材に用いた配線基板を接着部材で貼り合せた半導体装置サンプル（片面にはんだボールを形成：試料1）を作製し、海島構造、耐熱性、難燃性及び耐湿性を調べた。

半導体装置サンプルは以下の方法で作製した。すなわち、得られた接着フィルムを

厚さ 50 μm のポリイミドフィルムを基材として使用する配線基板に熱圧着し、更にこの上に 15 x 7 mm の大きさの半導体チップを熱圧着し、次いで、接着フィルムを硬化した。接着フィルムの端面は、更に封止材（日立化成工業株式会社製、CEL-C-4100、商品名）で部分的に封止し、第 1 図に示すような半導体装置サンプルを作成した。

海島構造は、硬化物の断面を走査型電子顕微鏡で観察し、島相の外周長さ S と断面積 V の関係式 ($S/V^{1/2}$) の値を測定した。耐熱性の評価方法には、耐リフロークラック性と温度サイクル試験を適用した。耐リフロークラック性の評価は、サンプル表面の最高温度が 240℃ でこの温度を 20 秒間保持するように温度設定した I R リフロー炉にサンプルを通し、室温で放置することにより冷却する処理を 2 回繰り返したサンプル中のクラックを目視と超音波顕微鏡で観察した。クラックの発生していないものを○とし、発生していたものを×とした。耐温度サイクル性は、サンプルを -55℃ 雰囲気中に 30 分間放置し、その後 125℃ の雰囲気中に 30 分間放置する工程を 1 サイクルとして、1000 サイクル後において超音波顕微鏡を用いて剥離やクラック等の破壊が発生していないものを○、発生したものを×とした。また、耐湿性評価は、温度 121℃、湿度 100%、 $2.03 \times 10^5 \text{ Pa}$ の雰囲気（プレッシャークッカーテスト：PCT 処理）で 72 時間処理後に剥離を観察することにより行った。接着部材の剥離の認められなかったものを○とし、剥離のあったものを×とした。評価結果を表 1 に示す。

20 (試料 2)

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂：エピコート 1001（ジャパンエポキシレジン株式会社製、商品名、エポキシ当量 475）32.5 重量部、オークレゾールノボラック型エポキシ樹脂：YDCN-703（東都化成株式会社製、商品名、エポキシ当量 210）35.8 重量部、ビスフェノール A ノボラック樹脂：プライオーフェン LF2882（大日本インキ化学工業株式会社製、商品名）31.7 重量部、エポキシ基含有アクリルゴム：HTR-860P-3（帝国化学産業株式会社製、商品名、分子量 100 万、 $T_g = 7^\circ\text{C}$ ）150 重量部、硬化剤として 1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール：キュアゾール 2PZ-CN（四国化成工業株式会社製、商品名）0.5 重量部及び γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン：NUC A-187（日本ユニカー株式会社製、商品名）0.7 重量部からなる接着剤組成物 2 に、メ

チルエチルケトンを加えて攪拌混合し、真空脱気した。

この接着剤ワニス、を、厚さ $75\text{ }\mu\text{m}$ の離型処理したポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布し、 140°C で5分間加熱乾燥して、膜厚が $75\text{ }\mu\text{m}$ のBステージ状態の塗膜を形成し、支持体フィルムを備えた接着フィルム（接着フィルム2）を作製した。

この接着フィルムを 25°C 、 50% RH（相対湿度）の雰囲気中で保管したところ、1日後でフロー量 $480\text{ }\mu\text{m}$ 、接着強度 600 N/m 、30日後でフロー量 $220\text{ }\mu\text{m}$ 、接着強度 540 N/m 、90日後でフロー量 $35\text{ }\mu\text{m}$ 、接着強度 260 N/m であった。フロー量は、 $75\text{ }\mu\text{m}$ 厚のフィルム状接着剤を $\phi 10\text{ mm}$ のポンチで打ち抜き、 $25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ に切断した2枚のポリエチレンテレフタレートフィルムの中央部に挟み、 100°C 、 3 MPa 、5分の条件でプレスした後のサンプルの大きさを測定し、プレス前後の半径の差を測定した。また、接着強度は、フィルム状接着剤の両面に $50\text{ }\mu\text{m}$ のポリイミドフィルムであるユーピレックスS（宇部興産株式会社製、商品名）をホットロールラミネーターを用いて温度 100°C 、圧力 0.3 MPa 、速度 0.3 m/min の条件で貼り合わせ、その後 170°C の温度で1時間硬化させ、 10 mm 幅にカットしたサンプルの両面のポリイミドフィルムを支持し、室温の雰囲気中で 180° 方向に 50 mm/min の速度でT字ピール強度を測定した。

さらに、接着フィルムを 170°C 1時間硬化させた接着剤組成物の貯蔵弾性率を動的粘弾性測定装置DVE-V4（レオロジ社製、商品名）を用いて測定（サンプルサイズ：長さ 20 mm 、幅 4 mm 、膜厚 $80\text{ }\mu\text{m}$ 、昇温速度 5°C/min 、引張りモード、 10 Hz 、自動静荷重）した結果、 25°C で 370 MPa 、 260°C で 5 MPa であった。

次いで、試料1の調製において、接着フィルム1を接着フィルム2に変更した以外は全く同様の操作を行い、半導体装置サンプル（試料2）を作製し、同様の評価を行った。評価結果を表1に示す。

（試料3）

ビスフェノールA型エポキシ樹脂：エピコート828（ジャパンエポキシレジン株式会社製、商品名、エポキシ当量190）45重量部、オークレゾールノボラック型エポキシ樹脂：ESCN195（住友化学工業株式会社製、商品名、エポキシ当量195）15重量部、ビスフェノールAノボラック樹脂：プライオーフェンLF288

2 (大日本インキ化学工業株式会社製、商品名) 40重量部、エポキシ基含有アクリル
ゴム: HTR-860P-3 (帝国化学産業株式会社製、商品名、分子量100万、
T_g-7℃) 150重量部、硬化剤として1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾ
ール: キュアゾール2PZ-CN (四国化成工業株式会社製、商品名) 0.5重量部
5 及びγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン: NUC A-187 (日本ユニ
カー株式会社製、商品名) 0.7重量部からなる接着剤組成物3に、メチルエチルケ
トンを加えて攪拌混合し、真空脱気した。

この接着剤ワニス、を、厚さ75 μmの離型処理したポリエチレンテレフタレートフ
ィルム上に塗布し、140℃で5分間加熱乾燥して、膜厚が75 μmのBステージ状
10 態の塗膜を形成し、支持体フィルムを備えた接着フィルム(接着フィルム3)を作製
した。

この接着フィルムを25℃、50%RH(相対湿度)の雰囲気中で保管したところ、
1日後でフロー量400 μm、接着強度600 N/m、30日後でフロー量180 μ
m、接着強度500 N/m、90日後でフロー量30 μm、接着強度250 N/mで
15 あった。フロー量は、75 μm厚のフィルム状接着剤をφ10mmのポンチで打ち抜
き、25mm×25mmに切断した2枚のポリエチレンテレフタレートフィルムの中央
部に挟み、100℃、3MPa、5分の条件でプレスした後のサンプルの大きさを
測定し、プレス前後の半径の差を測定した。また、接着強度は、フィルム状接着剤の
両面に50 μmのポリイミドフィルムユーピレックスS (宇部興産株式会社製、商品
20 名)をホットロールラミネーターを用いて温度100℃、圧力0.3MPa、速度0.
3m/minの条件で貼り合わせ、その後170℃の温度で1時間硬化させ、10m
m幅にカットしたサンプルの両面のポリイミドフィルムを支持し、室温の雰囲気中で
180度方向に50mm/minの速度でT字ピール強度を測定した。

さらに、接着フィルムを170℃1時間硬化させた接着剤組成物の貯蔵弾性率を動
25 的粘弾性測定装置DVE-V4 (レオロジ社製、商品名)を用いて測定(サンプルサ
イズ:長さ20mm、幅4mm、膜厚80 μm、昇温速度5℃/min、引張りモー
ド、10Hz、自動静荷重)した結果、25℃で360MPa、260℃で4MPa
であった。

次いで、試料1の調製において、接着フィルム1を接着フィルム3に変更した以外
30 は全く同様の操作を行い、半導体装置サンプル(試料3)を作製し、同様の評価を行

った。評価結果を表1に示す。

(試料4)

ビスフェノールA型エポキシ樹脂：エピコート828（ジャパンエポキシレジン株式会社製、商品名、エポキシ当量190）45重量部、
5 オークレゾールノボラック型エポキシ樹脂：ESCN195（住友化学工業株式会社製、商品名、エポキシ当量195）15重量部、
ビスフェノールAノボラック樹脂：プライオーフェンLF2882（大日本インキ化学工業株式会社製、商品名）40重量部、エポキシ基を含有しない
10 アクリルゴム：HTR-860-3DR（A）（帝国化学産業株式会社製、商品名、分子量100万、 T_g -7℃）150重量部、硬化剤として1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール：
キュアゾール2PZ-CN（四国化成工業株式会社製、商品名）0.5重量部及び γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン：NUC-A-187（日本ユニカー株式会社製、商品名）0.7重量部からなる接着剤組成物4に、
メチルエチルケトンを加えて攪拌混合し、真空脱気した。

この接着剤ワニスを、厚さ75 μ mの離型処理したポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布し、140℃で5分間加熱乾燥して、膜厚が75 μ mのBステージ状態の塗膜を形成し、支持体フィルムを備えた接着フィルム（接着フィルム4）を作製した。
15 この接着フィルムを、25℃、50%RH（相対湿度）の雰囲気中で保管したところ、1日後でフロー量400 μ m、接着強度600N/m、30日後でフロー量180 μ m、
接着強度500N/m、90日後でフロー量30 μ m、接着強度250N/mであった。
20

さらに、接着フィルムを170℃1時間硬化させた接着剤組成物の貯蔵弾性率を動的粘弾性測定装置DVE-V4（レオロジ社製、商品名）を用いて測定（サンプルサイズ：長さ20mm、幅4mm、膜厚80 μ m、昇温速度5℃/min、引張りモード、10Hz、自動静荷重）した結果、25℃で400MPa、260℃で1MPa
25 であった。

次いで、試料1の調製において、接着フィルム1を接着フィルム4にした以外は全く同様の操作を行い、半導体装置サンプル（試料4）を作製し、同様の評価を行った。
評価結果を表1に示す。

表 1

| 項 目 | | 試料 1 | 試料 2 | 試料 3 | 試料 4 |
|-------------------------|-------------|--------|--------|--------|--------|
| 相溶性 | | 非相溶 | 非相溶 | 非相溶 | 非相溶 |
| 接着フィルム | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| S / (V ^{1/2}) | | 3. 5 5 | 3. 5 5 | 3. 5 5 | 3. 5 5 |
| 揮発分量 (重量%) | 熱盤 : 1 4 0℃ | 0 | 0 | 0. 5 5 | 0. 4 8 |
| | 熱盤 : 1 6 0℃ | 0. 0 2 | 0. 0 5 | 0. 6 4 | 0. 5 9 |
| | 熱盤 : 1 8 0℃ | 0. 0 7 | 0. 0 9 | 0. 9 0 | 0. 8 4 |
| | 熱盤 : 2 3 0℃ | 0. 3 0 | 0. 4 2 | 1. 3 4 | 1. 2 9 |
| | 熱盤 : 2 5 0℃ | 0. 5 2 | 0. 5 6 | 1. 8 5 | 1. 7 7 |
| | 熱盤 : 2 7 0℃ | 0. 8 0 | 0. 9 0 | 2. 6 0 | 2. 5 1 |
| 耐熱性 | 耐リフロックラック | ○ | ○ | ○ | × |
| | 耐温度サイクル | ○ | ○ | ○ | × |
| 耐湿性 | | ○ | ○ | ○ | ○ |

- 表 1 から、本発明の接着剤組成物は B ステージ状態での揮発分量が少なく、耐熱性
 5 及び耐湿性に優れることが分かった。また、軟化点が 5 0℃以上の固形エポキシ樹脂
 を使用することにより、より優れた性能が得られることが分かった。また、高分子化
 合物としてエポキシ基を含有する化合物を使用することにより、より優れた耐熱性を
 有する接着部材、半導体搭載用基板及び半導体装置を提供できることが分かった。

実施例 2

10 (試料 5)

- エピコート 8 2 8 (ジャパンエポキシレジン (株) 製商品名、ビスフェノール A 型
 エポキシ樹脂、エポキシ当量 1 9 0) 4 5 重量部、E S C N 1 9 5 (住友化学工業 (株)
 商品名、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量 1 9 5) 1 5 重量部、
 ミレックス X L C - L L (三井化学 (株) 製商品名、ザイロック樹脂、水酸基当量
 1 7 4) 5 4. 6 重量部、フェイエノート Y P - 5 0 (東都化成 (株) 商品名、フェ
 15 ノキシ樹脂、分子量 5 万) 1 5 重量部、H T R - 8 6 0 P - 3 (帝国化学産業 (株)
 商品名、エポキシ基含有アクリルゴム、分子量 1 0 0 万、T g - 7℃) 1 5 0 重量部、
 キュアゾール 2 P Z - C N (四国化成工業 (株) 製商品名、1 - シアノエチル - 2 -

フェニルイミダゾール) 0.5重量部、NUC A-187 (日本ユニカー (株) 商品名、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン) 0.7重量部からなる組成物に、メチルエチルケトンを加えて攪拌混合し、真空脱気した。この接着剤ワニスを、厚さ75 μm の離型処理したポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布し、140℃で5分間加熱乾燥して、膜厚が75 μm のBステージ状態の接着フィルム (F-1) を得た。この接着フィルムを25℃、50%RH (相対湿度) の雰囲気中で保管したところ、1日後でフロー量380 μm 、接着強度600 N/m、30日後でフロー量170 μm 、接着強度500 N/m、90日後でフロー量25 μm 、接着強度250 N/mであった。フロー量は、75 μm 厚のフィルム状接着剤を ϕ 10 mmのポンチで打抜き、25 mm \times 25 mmに切断した2枚のポリエチレンテレフタレートフィルムの中央部に挟み、100℃、3 MPa、5分の条件でプレスした後のサンプルの大きさを測定し、プレス前後の半径の差を測定した。また、接着強度は、フィルム状接着剤の両面に50 μm のポリイミドフィルム (宇部興産 (株) 製、商品名: ユーピレックスS) をホットロールラミネーターを用いて、温度100℃、圧力0.3 MPa、速度0.3 m/minの条件で貼り合わせ、その後、170℃の温度で1時間硬化させ、10 mm幅にカットしたサンプルの両面のポリイミドフィルム (ユーピレックス) を支持し、室温の雰囲気中で180度方向に50 mm/minの速度でT字ピール強度を測定した。さらに、接着フィルムを170℃で1時間硬化させた接着剤硬化物の貯蔵弾性率を動的粘弾性測定装置 (レオロジ社製、DVE-V4) を用いて測定 (サンプルサイズ: 長さ20 mm、幅4 mm、膜厚80 μm 、昇温速度5℃/min、引張りモード、10 Hz、自動静荷重) した結果、25℃で400 MPa、260℃で8 MPaであった。

また、この試料の断面を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、島相の外周長さSと断面積Vの関係式 ($S/V^{1/2}$) の値は、4.5であった。

25 (試料6)

YD8125 (東都化成 (株) 製商品名、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量175) 15重量部、YDCN703 (東都化成 (株) 商品名、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量210) 45重量部、ミレックス XLC-LL (三井化学 (株) 製商品名、ザイロック樹脂、水酸基当量174) 52重量部、フェイエノートYP-50 (東都化成 (株) 商品名、フェノキシ樹脂、分子量5万)

1 5重量部、HTR-860P-3（帝国化学産業（株）商品名、エポキシ基含有ア
クリルゴム、分子量100万、 T_g -7℃）150重量部、キュアゾール2PZ-C
N（四国化成工業（株）製商品名、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール）
0.5重量部、NUC A-187（日本ユニカー（株）商品名、 γ -グリシドキシ
5 プロピルトリメトキシシラン）0.7重量部からなる組成物に、メチルエチルケトン
を加えて攪拌混合し、真空脱気した。この接着剤ワニスを、厚さ75 μ mの離型処理
したポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布し、140℃で5分間加熱乾燥し
て、膜厚が75 μ mのBステージ状態の接着フィルム（F-2）を得た。この接着フ
ィルムを25℃、50%RH（相対湿度）の雰囲気で保管したところ、1日後でフロ
10 ー量400 μ m、接着強度620 N/m、30日後でフロー量180 μ m、接着強度
510 N/m、90日後でフロー量30 μ m、接着強度280 N/mであった。フロ
ー量は、75 μ m厚のフィルム状接着剤を ϕ 10 mmのポンチで打抜き、25 mm \times
25 mmに切断した2枚のポリエチレンテレフタレートフィルムの中央部に挟み、1
00℃、3 MPa、5分の条件でプレスした後のサンプルの大きさを測定し、プレス
15 前後の半径の差を測定した。また、接着強度は、フィルム状接着剤の両面に50 μ m
のポリイミドフィルム（宇部興産（株）製、商品名：ユーピレックスS）をホットロ
ールラミネーターを用いて、温度100℃、圧力0.3 MPa、速度0.3 m/mi
nの条件で貼り合わせ、その後、170℃の温度で1時間硬化させ、10 mm幅にカ
ットしたサンプルの両面のポリイミドフィルム（ユーピレックス）を支持し、室温の
20 雰囲気中で180度方向に50 mm/minの速度でT字ピール強度を測定した。さ
らに、接着フィルムを170℃で1時間硬化させた接着剤硬化物の貯蔵弾性率を動的
粘弾性測定装置（レオロジ社製、DVE-V4）を用いて測定（サンプルサイズ：長
さ20 mm、幅4 mm、膜厚80 μ m、昇温速度5℃/min、引張りモード、10
Hz、自動静荷重）した結果、25℃で420 MPa、260℃で10 MPaであっ
25 た。

（試料7）

YD8125（東都化成（株）製商品名、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポ
キシ当量175）15重量部、YDCN703（東都化成（株）商品名、クレゾール
ノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量210）45重量部、ミレックス XLC
30 -4L（三井化学（株）製商品名、ザイロック樹脂、水酸基当量169）50重量部、

フェイエノートYP-50（東都化成（株）商品名、フェノキシ樹脂、分子量5万）
15重量部、HTR-860P-3（帝国化学産業（株）商品名、エポキシ基含有ア
クリルゴム、分子量100万、 $T_g=7^{\circ}\text{C}$ ）150重量部、キュアゾール2PZ-CN
N（四国化成工業（株）製商品名、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール）
5 0.5重量部、NUC A-187（日本ユニカー（株）商品名、 γ -グリシドキシ
プロピルトリメトキシシラン）0.7重量部からなる組成物に、メチルエチルケトン
を加えて攪拌混合し、真空脱気した。この接着剤ワニスを、厚さ75 μm の離型処理
したポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布し、140 $^{\circ}\text{C}$ で5分間加熱乾燥し
て、膜厚が75 μm のBステージ状態の接着フィルム（F-3）を得た。この接着フ
10 イルムを25 $^{\circ}\text{C}$ 、50%RH（相対湿度）の雰囲気中で保管したところ、1日後でフロ
ー量3700 μm 、接着強度580N/m、30日後でフロー量150 μm 、接着強
度480N/m、90日後でフロー量23 μm 、接着強度250N/mであった。フ
ロー量は、75 μm 厚のフィルム状接着剤を ϕ 10mmのポンチで打抜き、25mm
 \times 25mmに切断した2枚のポリエチレンテレフタレートフィルムの中央部に挟み、
15 100 $^{\circ}\text{C}$ 、3MPa、5分の条件でプレスした後のサンプルの大きさを測定し、プレ
ス前後の半径の差を測定した。また、接着強度は、フィルム状接着剤の両面に50 μ
mのポリイミドフィルム（宇部興産（株）製、商品名：ユービレックスS）をホット
ロールラミネーターを用いて、温度100 $^{\circ}\text{C}$ 、圧力0.3MPa、速度0.3m/mi
nの条件で貼り合わせ、その後、170 $^{\circ}\text{C}$ の温度で1時間硬化させ、10mm幅に
20 カットしたサンプルの両面のポリイミドフィルム（ユービレックス）を支持し、室温
の雰囲気中で180度方向に50mm/minの速度でT字ピール強度を測定した。
さらに、接着フィルムを170 $^{\circ}\text{C}$ で1時間硬化させた接着剤硬化物の貯蔵弾性率を動的
粘弾性測定装置（レオロジ社製、DVE-V4）を用いて測定（サンプルサイズ：
長さ20mm、幅4mm、膜厚80 μm 、昇温速度5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、引張りモード、1
25 0Hz、自動静荷重）した結果、25 $^{\circ}\text{C}$ で360MPa、260 $^{\circ}\text{C}$ で7MPaであっ
た。

（試料8）

試料5の調製において、ミレックス XLC-LL 54.6重量部をプライオー
フェンLF2882（大日本インキ工業（株）製商品名、ビスフェノールAノボラッ
ク樹脂、水酸基当量118）37重量部にした以外は全く同様の操作を行い、膜厚が
30

75 μm のBステージ化状態の接着フィルム(F-4)を得た。この接着フィルムの特性を実施例1と同様の条件で評価したところ、1日後でフロー量380 μm 、接着強度600 N/m、30日後でフロー量180 μm 、接着強度500 N/m、90日後でフロー量30 μm 、接着強度250 N/mであった。また、この接着剤硬化物の貯蔵弾性率は25℃で360 MPa、260℃で4 MPaであった。

(試料9)

試料6の調製において、ミレックス XLC-LL 52重量部をプライオーフェンLF2882(大日本インキ工業(株)製商品名、ビスフェノールAノボラック樹脂、水酸基当量118)35質量にした以外は全く同様の操作を行い、膜厚が75 μm のBステージ化状態の接着フィルム(F-5)を得た。この接着フィルムの特性を実施例1と同様の条件で評価したところ、1日後でフロー量500 μm 、接着強度750 N/m、30日後でフロー量250 μm 、接着強度600 N/m、90日後でフロー量40 μm 、接着強度450 N/mであった。また、この接着剤硬化物の貯蔵弾性率は25℃で350 MPa、260℃で4 MPaであった。

(試料10)

試料5の調製において、帝国化学産業(株)製のエポキシ基含有アクリルゴムHTR-860P-3を、HTR-860P-3からグリシジルメタクリレートを除いた組成のエポキシ基を含まないアクリルゴム(分子量100万)にした以外は全く同様の操作を行い、膜厚が75 μm のBステージ化状態の接着フィルム(F-6)を得た。この接着フィルムの特性を実施例1と同様の条件で評価したところ、1日後でフロー量400 μm 、接着強度600 N/m、30日後でフロー量180 μm 、接着強度500 N/m、90日後でフロー量30 μm 、接着強度250 N/mであった。また、この接着剤硬化物の貯蔵弾性率は、25℃で400 MPa、260℃で1 MPaであった。

試料5~10の調製により得られたBステージ化状態の接着フィルム(F-1)~(F-6)を所定の温度に加熱した熱盤上に2分間放置し、加熱前後の質量変化から実施例1において記載した式によって揮発分量を算出した。結果を表2に示す。

表2

| 項 目 | | 試料5 | 試料6 | 試料7 | 試料8 | 試料9 | 試料10 |
|---------------|----------|------|------|------|------|------|------|
| 相溶性 | | 非相溶 | 非相溶 | 非相溶 | 非相溶 | 非相溶 | 非相溶 |
| 接着フィルム | | F-1 | F-2 | F-3 | F-4 | F-5 | F-6 |
| 揮発分量 (重量%) | 熱盤: 140℃ | 0 | 0 | 0 | 0.55 | 0.48 | 0 |
| | 熱盤: 160℃ | 0 | 0 | 0 | 0.64 | 0.59 | 0 |
| | 熱盤: 180℃ | 0.01 | 0 | 0 | 0.90 | 0.84 | 0.08 |
| | 熱盤: 230℃ | 0.05 | 0.01 | 0.02 | 1.34 | 1.29 | 0.09 |
| | 熱盤: 250℃ | 0.09 | 0.04 | 0.10 | 1.85 | 1.77 | 0.13 |
| | 熱盤: 270℃ | 0.27 | 0.24 | 0.25 | 2.60 | 2.51 | 0.30 |

また、試料5～10の調製により得られたBステージ化状態の接着フィルム（F-1）～（F-6）を温度110℃、圧力0.3MPa、速度0.3m/minの条件でホットロールラミネーターを用いて貼り合わせ、厚さ150μmの単層フィルム状の接着部材を作製した。

得られた接着部材を用いて、半導体チップと厚み25μmのポリイミドフィルムを基材に用いた配線基板を接着部材で貼り合せた半導体装置サンプル（片面にはんだボールを形成）を作製し、耐熱性、難燃性及び耐湿性を調べた。耐熱性の評価方法には、耐リフロークラック性と温度サイクル試験を適用した。耐リフロークラック性の評価は、一定条件（85℃/85%/168時間）で吸湿させたサンプルを、その表面の最高温度が240℃でこの温度を20秒間保持するように温度設定したIRリフロー炉にサンプルを通し、室温で放置することにより冷却する処理を3回繰り返し、サンプル中のクラックや異種材料表面のはく離を超音波顕微鏡で観察した。クラックやはく離の発生していないものを○とし、発生していたものを×とした。耐温度サイクル性は、サンプルを-55℃雰囲気中に30分間放置し、その後125℃の雰囲気中に30分間放置する工程を1サイクルとして、1000サイクル後において超音波顕微鏡を用いて剥離やクラック等の破壊が発生していないものを○、発生したものを×とした。

また、耐湿性評価は、温度121℃、湿度100%、 2.03×10^5 Paの雰囲気（プレッシャークッカーテスト：PCT処理）で72時間処理後に剥離を観察することにより行った。接着部材の剥離の認められなかったものを○とし、剥離のあったものを

×とした。結果を表3に示す。

表3

| 項 目 | | 試料5 | 試料6 | 試料7 | 試料8 | 試料9 | 試料10 |
|--------|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| 接着フィルム | | F-1 | F-2 | F-3 | F-4 | F-5 | F-6 |
| 耐熱性 | 耐リフロックラック | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × |
| | 耐温度サイクル | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × |
| 耐湿性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

- 5 表2及び表3の結果から明らかなように、硬化剤として水酸基当量が150 g/e q以上のフェノール樹脂を使用することにより、使用時の揮発分をより抑制できる接着部材が形成できることが分かった。また、高分子化合物としてエポキシ基を含有する化合物を使用することにより、より優れた耐熱性を有する接着部材、半導体搭載用基板及び半導体装置を提供できることが分かった。

10 実施例3

(試料11)

- エポキシ樹脂としてYDCN-703（東都化成（株）製商品名、クレゾールノブラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量210）55重量部、フェノール樹脂としてミレックスXLC-LL（三井化学（株）製商品名、フェノール樹脂、水酸基当量175、吸水率1.8%、350℃における加熱重量減少率4%）45重量部、シランカップリング剤としてNUC A-189（日本ユニカー（株）製商品名、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン）1.7重量部とNUC A-1160（日本ユニカー（株）製商品名、γ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン）3.2重量部、フィラーとしてアエロジルR972（シリカ表面にジメチルジクロロシランを被覆し、400℃の反応器中で加水分解させた、メチル基などの有機基を表面に有するフィラー、日本アエロジル（株）製商品名、シリカ、平均粒径0.016 μm）32重量部からなる組成物に、シクロヘキサノンを加えて攪拌混合し、更にビーズミルを用いて90分混練した。これにグリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレート3重量%を含むアクリルゴムHTR-860P-3（帝国化学産業（株）製商品名、重量平均分子量80万）を280重量部、及び硬化促進剤としてキュアゾール2PZ-CN（四国化成（株）製商品名、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール）0.5重量

部加え、攪拌混合し、真空脱気した。ワニスを厚さ75 μm の離型処理したポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布し、140℃で5分間加熱乾燥して、膜厚が75 μm のBステージ状態の塗膜を形成し、キャリアフィルムを備えた接着フィルムを作製した。

5 (試料12)

試料11の調製において、YDCN-703 55重量部に代えて、エボン1031S (ジャパンエポキシレジン (株) 製商品名、多官能エポキシ樹脂、エポキシ当量200) 51重量部使用した以外は全く同様の操作を行い、接着フィルムを作製した。

(試料13)

- 10 試料11の調製において、ミレックスXLC-LL 45重量部に代えて、ミレックスXLC-4L (三井化学 (株) 製商品名、フェノール樹脂、水酸基当量169、吸水率1.6%、350℃における加熱重量減少率4%) 43重量部使用した以外は全く同様の操作を行い、接着フィルムを作製した。

(試料14)

- 15 試料11の調製において、ミレックスXLC-LL 45重量部に代えて、プライオーフェンLF2882 (大日本インキ化学 (株) 製商品名、ビスフェノールAノボラック樹脂、水酸基当量118、吸水率4.4%、350℃における加熱重量減少率18%) 37重量部使用した以外は全く同様の操作を行い、接着フィルムを作製した。

(比較試料1)

- 20 エポキシ樹脂としてビスフェノールA型2官能エポキシ樹脂 (東都化成工業 (株) 製、YD8125) を用いた他は試料11の調製と同様の操作を行い、接着フィルムを作製した。なお、エポキシ樹脂とゴムの混合物ワニスを保護フィルム上にキャストし、90℃で30分間乾燥し、フィルム (50 μm 厚さ) を作成した。可視光 (600nm) の透過率は、60%であり、相溶性であった。

- 25 得られた接着フィルムについて、以下の試験を行った。結果を表4に示す。

(ピール強度測定方法)

ホットロールラミネータ (80℃、0.3m/分、0.3MPa) で接着フィルムの両面に50 μm のポリイミドフィルムを貼り合わせ、170℃、1時間硬化させた。その積層硬化物を幅10mmに切断し、評価サンプルとした。TOYO BALWIN製

- 30 UTM-4-100型テンシロンを用いて、180℃の角度で、50mm/分の引張り

速度で剥がしたときの値を求めた。値は、3 サンプルの単純平均値である。

(弾性率の測定方法)

- 初期長さ (L) の接着フィルムを調製し、それに一定荷重 (W) を印加した状態で 240℃ の恒温槽に投入した。投入後の接着フィルムの伸び量 (ΔL) と断面積 (S) を求め、下記式から引張り弾性率 (E') を算出した。

$$E' = L \cdot W / (\Delta L \cdot S)$$

(耐リフロー試験)

- 接着フィルムに、半導体チップと厚さ 25 μm のポリイミドフィルムを基材に用いた配線基板を貼り付け、硬化させて半導体装置サンプルを作製した。JEDEC 規格 J-STD-020A に準じて、サンプル表面の最高温度が 245℃、260℃又は 265℃に、温度設定した IR リフロー炉に、上記半導体装置サンプルを 3 回通した。サンプル中の剥離を目視と超音波顕微鏡で観察した。直径 1 mm 以上の剥離が発生していないものを○とし、発生したものを×として評価した。

(はんだ耐熱性試験)

- 得られた接着フィルムの両面に厚み 50 μm のポリイミドフィルムを、温度 80℃、圧力 0.3 MPa、速度 0.3 m/分の条件でホットロールラミネーターを用いて貼りあわせ、その後 170℃ で 1 時間硬化した。このサンプルの 30 mm \times 30 mm 試験片を数個用意して、耐熱性を調べた。耐熱性の評価方法は、吸湿はんだ耐熱試験で 85℃/相対湿度 85% の環境下に 48 時間放置したサンプルを 240℃ ~ 280℃ のはんだ槽中に浮かべ 120 秒まででの膨れ等の異常発生を調べた。全てのサンプルで異常が観測されたものを×、異常が発生するサンプルとしないサンプルが観測されたものを△、全てのサンプルで異常が観測されなかったものを○として評価した。

(耐 PCT 性試験)

- 耐 PCT 性評価は、温度 121℃、湿度 100%、2 気圧の雰囲気 (プレッシャー クッカーテスト: PCT 処理) で 168 時間後の接着部剤の剥離を観察することにより行った。

(海島構造の分析)

- 硬化後のエポキシ樹脂相に含有されているフィラーの体積 VA と、ゴム成分の相に含有されているフィラーの体積 VB の比を求めるために、フィルムの破断面を走査型電子顕微鏡で観察し、A、B を主成分とする領域についてそれぞれ XMA でフィラー

を形成する原子のピークを測定する。このピークの高さの比からVA/VBを求める。

また、海島構造は、硬化物の断面を走査型電子顕微鏡で観察し、島相の外周長さSと断面積Vの関係式 ($S/V^{1/2}$) の値を測定した。

5

表 4

| 評価項目 | | 試料 1 1 | 試料 1 2 | 試料 1 3 | 試料 1 4 | 比較試料 1 |
|----------------|------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| ピール強度 (N/m) | 240℃ | 108 | 74 | 110 | 42 | 11 |
| 弾性率 (MPa) | 240℃ | 2.9 | 3.6 | 2.8 | 2.4 | 3.8 |
| はんだ耐熱性 | 240℃ | ○ | ○ | ○ | ○ | × |
| | 260℃ | ○ | ○ | ○ | △ | × |
| | 280℃ | ○ | △ | ○ | △ | × |
| 耐PCT性 | | ○ | ○ | ○ | × | × |
| 相溶性 | | 非相溶 | 非相溶 | 非相溶 | 非相溶 | 相溶 |
| VA/VB | | 1.1 | 1.0 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| $S/V^{1/2}$ | | 3.7 | 3.8 | 3.8 | 3.8 | 3.7 |
| エポキシ樹脂の軟化点 (℃) | | 80 | 90 | 80 | 80 | 20~40 |
| フェノール樹脂吸水率 (%) | | 1.8 | 1.8 | 1.6 | 4.4 | 1.8 |
| 重量減少率 (350℃) % | | 4 | 4 | 4 | 18 | 4 |
| 耐リフロー性 | 245℃ | ○ | ○ | ○ | ○ | × |
| | 260℃ | ○ | ○ | ○ | × | × |
| | 265℃ | ○ | ○ | ○ | × | × |

上記表4から、本発明の式(I)のフェノール樹脂を用いて作製した試料11~13の接着フィルムは、比較試料1のフィルムに比較して、特に優れたピール強度を有し、これらの接着フィルムを用いた半導体装置は、吸湿はんだ耐熱性、耐PCT性とともに良好であることが明らかである。

実施例 4

(試料15)

エポキシ樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂 (エポキシ当量190、ジャ

パンエポキシレジン株式会社製のエピコート 828 を使用) 45 重量部、クレゾール
ノボラック型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 195、住友化学工業株式会社製の E S C
N 195 を使用) 15 重量部、エポキシ樹脂の硬化剤としてフェノールノボラック樹
脂 (大日本インキ化学工業株式会社製の プライオーフェン L F 2882 を使用) 40
5 重量部、シランカップリング剤として γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン
(日本ユニカー株式会社製の NUC A-187 を使用) 0.7 重量部、シリカフィ
ラー (シーアイ化成株式会社の ナノテック S i O₂ を使用: 水との接触角 43 度、平均
粒径 0.012 μ m) 10 重量部からなる組成物に、メチルエチルケトンを加えて攪
拌混合し、さらにビーズミルを用いて 90 分間混練した。これにグリシジルアクリレ
10 ート又はグリシジルメタクリレート 2~6 重量%を含む重量平均分子量が 10 万以上
であるアクリルゴム (分子量 100 万、帝国化学産業株式会社製の HTR-860 P
-3 を使用) 150 重量部、硬化促進剤として 1-シアノエチル-2-フェニルイミ
ダゾール (四国化成工業株式会社製の キュアゾール 2 P Z-CN を使用) 0.5 重量
部を添加し、攪拌モータで 30 分混合し、ワニスを得た。ワニスを厚さ 75 μ m の離
15 型処理したポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布し、140℃で 5 分間加熱
乾燥して、膜厚が 75 μ m の B ステージ状態の塗膜を形成し、キャリアフィルムを備
えた接着フィルムを作製した。

(試料 16)

エポキシ樹脂としてクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 210、
20 東都化成株式会社製の YDCN-703 を使用) 60 重量部、エポキシ樹脂の硬化剤
としてフェノールノボラック樹脂 (大日本インキ化学株式会社製の プライオーフェン
L F 2882 を使用) 40 重量部、グリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリ
レート 2~6 重量%を含むアクリルゴム (重量平均分子量 100 万、帝国化学産業株
式会社製の HTR-860 P-3 を使用) 200 重量部、硬化促進剤として 1-シア
25 ノエチル-2-フェニルイミダゾール (キュアゾール 2 P Z-CN を使用) 0.5 重
量部、シランカップリング剤として γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン (日本
ユニカー株式会社製の NUC A-1160 を使用) 0.7 重量部、シリカフィラー
(シーアイ化成株式会社の ナノテック S i O₂ を使用: 水との接触角 43 度、平均粒径
0.012 μ m) 10 重量部からなる組成物に、メチルエチルケトンを加えて攪拌混
30 合し、さらにビーズミルを用いて混練し、真空脱気した。ワニスを厚さ 75 μ m の離

型処理したポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布し、140℃で5分間加熱乾燥して、膜厚が75 μ mのBステージ状態の塗膜を形成し、キャリアフィルムを備えた接着フィルムを作製した。

(試料17)

- 5 フィラーにシリカ（日本アエロジル株式会社のアエロジル50：接触角95度、平均粒径0.03 μ m）15重量部を使用した他は試料15の調製と同様にして作製した。

(試料18)

- 10 フィラーに三酸化二アンチモン（日本精鉱株式会社製のPATOX-U：水との接触角43度、平均粒径0.02 μ m）15重量部を使用したほかは試料15の調製と同様にして作製した。

この試料のVA/VBを実施例3と同様にして走査型電子顕微鏡で観察したところ、2.5であった。

(試料19)

- 15 フィラーに三酸化二アンチモン（日本精鉱株式会社製のPATOX-HS：水との接触角43度、平均粒径5 μ m）15重量部を使用したほかは試料15の調製と同様にして作製した。

この試料のS/V^{1/2}を実施例3と同様にして走査型電子顕微鏡で観察したところ、4.0であった。

- 20 (試料20)

フィラーにシリカフィラーであるアエロジル株式会社製のアエロジルR972（シリカ表面にジメチルジクロロシランを被覆し、400℃の反応器中で加水分解させた、メチル基などの有機基を表面に有するフィラー、水との接触角160度、平均粒径0.02 μ m）を使用した他は試料15の調製と同様にして作製した。

- 25 得られた接着フィルムの両面に厚み50 μ mのポリイミドフィルムを、温度80℃、圧力0.3MPa、速度0.3m/分の条件でホットロールラミネーターを用いて貼りあわせ、その後170℃で1時間硬化した。このサンプルについて、耐熱性、耐PCTを調べた。耐熱性の評価方法については、吸湿はんだ耐熱試験（85℃/相対湿度85%の環境下に48時間放置したサンプルを240℃のはんだ槽中に浮かべ、4
30 0秒未満で膨れが発生したものを×、40秒以上120秒未満で膨れが発生したもの

を○、120秒以上膨れが発生しなかったものを◎とした。

- また、耐湿性評価は、温度121℃、湿度100%、2気圧の雰囲気（プレッシャークッカーテスト：PCT処理）で100時間ごとに接着部剤の剥離を観察することにより行なった。接着部剤の剥離の認められなかったものを○とし、剥離のあったものを×とした。結果を表5に示す。

表5

| | 試料15 | 試料16 | 試料17 | 試料18 | 試料19 | 試料20 |
|-----------|------|------|------|------|------|------|
| 相溶性 | 非相溶 | 非相溶 | 非相溶 | 非相溶 | 非相溶 | 非相溶 |
| 吸湿はんだ耐熱試験 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| PCT 100hr | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| PCT 200hr | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| PCT 300hr | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| PCT 400hr | ○ | ○ | × | × | × | × |

- 試料15～19は水との接触角が100度以下の無機フィラーを使用した接着フィルムであり、これらの接着フィルムを用いた半導体装置は、吸湿はんだ耐熱性、耐PCTともに良好であった。平均粒径が0.02μmであるフィラーを使用した試料18はフィラーの平均粒径が5μmである試料19に比べて耐PCTが良い。試料20は水との接触角が大きいフィラーを用いたものである。

実施例5

- 15 (試料21)

- エポキシ樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量190、ジャパンエポキシレジン株式会社製のエピコート828を使用）45重量部、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量195、住友化学工業株式会社製のESC N195を使用）151重量部、エポキシ樹脂の硬化剤としてフェノールノボラック樹脂（大日本インキ化学工業株式会社製のプライオーフェンLF2882を使用）40重量部からなる樹脂に平均粒径0.02μmの酸化アンチモンフィラー（日本精錬株式会社製のPATOX-Uを使用）を10重量部添加し、シランカップリング剤としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（日本ユニカー株式会社製のNUC A-187を使用）0.7重量部に、メチルエチルケトンを加えて攪拌混合し、

さらにビーズミルを用いて90分間混練した。これにグリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレート2～6重量%を含む重量平均分子量が10万以上であるアクリルゴム(分子量100万、帝国化学産業株式会社製のHTR-860P-3を使用)150重量部、硬化促進剤として1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール(四国化成工業株式会社製のキュアゾール2PZ-CNを使用)0.5重量部を添加し、攪拌モータで30分混合し、ワニスを得た。ワニスを厚さ75 μ mの離型処理したポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布し、140℃で5分間加熱乾燥して、膜厚が75 μ mのBステージ状態の塗膜を形成し、キャリアフィルムを備えた接着フィルムを作製した。このフィルムの破断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、直径が1 μ mのエポキシ樹脂からなる島とゴムからなる海が見られ、島部のアンチモン原子の量VAと海部のアンチモン原子の量VBの比率(VA/VB)はXMAで分析したところ、3であった。また、この試料のS/V^{1/2}を実施例3と同様にして走査型電子顕微鏡で観察したところ、4.1であった。

(試料22)

エポキシ樹脂、ゴムを混合した後、フィラーを添加した他は試料21の調製と同様にフィルムを作製した。なお、VA/VBはXMAで分析したところ、1.1であった。また、この試料のS/V^{1/2}を実施例3と同様にして走査型電子顕微鏡で観察したところ、4.0であった。

試料21および試料22の接着フィルムの両面に厚み50 μ mのポリイミドフィルムを、温度80℃、圧力0.3MPa、速度0.3m/分の条件でホットロールラミネーターを用いて貼りあわせ、その後170℃で1時間硬化した。このサンプルについて、耐熱性、耐PCTを調べた。耐熱性の評価方法については、吸湿はんだ耐熱試験(85℃/相対湿度85%の環境下に48時間放置したサンプルを240℃のはんだ槽中に浮かべ、40秒未満で膨れが発生したものを×、40秒以上20秒未満で膨れが発生したものを○、120秒以上膨れが発生しなかったものを◎とした。また、耐湿性評価は、温度121℃、湿度100%、2気圧の雰囲気(プレッシャークッカーテスト:PCT処理)で100時間ごとに接着部剤の剥離を観察することにより行なった。接着部剤の剥離の認められなかったものを○とし、剥離のあったものを×とした。結果を以下の表6に示す。

表 6

| | 試料 2 1 | 試料 2 2 |
|-----------------|--------|--------|
| 相溶性 | 非相溶 | 非相溶 |
| 吸湿はんだ耐熱試験 | ◎ | ○ |
| P C T 1 0 0 h r | ○ | ○ |
| P C T 2 0 0 h r | ○ | ○ |
| P C T 3 0 0 h r | ○ | × |
| P C T 4 0 0 h r | × | × |

- 5 以上のように、エポキシ樹脂とフィラーを先に混合することにより、エポキシ樹脂相の方により多くのフィラーを含有させることができ、これによって耐熱性、耐湿性及び信頼性が向上することが分かる。

実施例 6

(試料 2 3)

- 10 エポキシ樹脂としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 1 9 0、油化エポキシシエル (株) 製のエピコート 8 2 8 を使用) 1 7. 2 g、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 1 9 5、住友化学工業 (株) 製の E S C N 1 9 5 を使用) 5. 8 g、エポキシ樹脂の硬化剤としてフェノールノボラック樹脂 (大日本インキ化学工業 (株) 製のプライオーフェン L F 2 8 8 2 を使用) 1 5. 3 g、シランカップリング剤として γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (日本ユニカー (株) 製の N U C A - 1 8 7 を使用) 0. 2 g 及びシリカフィラー (シーアイ化成 (株) 製のナノテック S i O₂ (平均粒径 0. 0 1 2 μ m) を使用) 3. 8 g からなる組成物に、メチルエチルケトンを加えて攪拌混合し、さらにビーズミルを用いて 9 0 分間混練した。

- 20 これにエポキシ含有アクリルゴム (重量平均分子量約 7 0 万、帝国化学産業 (株) 製の H T R - 8 6 0 P - 3 を使用) 5 7. 5 g、硬化促進剤として 1 - シアノエチル - 2 - フェニルイミダゾール (四国化成工業 (株) 製のキュアゾール 2 P Z - C N を使用) 0. 2 g を添加し、攪拌モーターで 3 0 分混合し、ワニスを厚さ 7 5 μ m の離型処理したポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布し、1 4 0 °C で 5 分間加熱乾燥して、膜厚が 7 5 μ m の B ステージ状態の塗膜を形成し、キャリアフィルムを備えた接

着フィルムを形成した。

なお、重量平均分子量は以下の装置、カラムでGPC法により標準ポリスチレンによる検量線を用いて測定した。

<GPC測定>

5 装置：(株)日立製作所製HPLC635型

カラム：日立化成工業(株)製ゲルパックR-440、R-450及びR-400M
(試料24)

10 エポキシ樹脂としてクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(エポキシ当量210、東都化成(株)製のYDCN703を使用)19.3g、エポキシ樹脂の硬化剤としてクレゾールノボラック樹脂(大日本インキ化学工業(株)製のプライオーフェンLF2882を使用)12.9g、エポキシ基含有のアクリル共重合体としてエポキシ含有アクリルゴム(重量平均分子量約70万、帝国化学産業(株)製のHTR-860P-3を使用)64.3g、硬化促進剤として1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール(四国化成工業(株)製のキュアゾール2PZ-CNを使用)0.2gを添加し、
15 シランカップリング剤としてγ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン(日本ユニカー(株)製のNUC A-1160を使用)0.3g及びシリカフィラー(シーアイ化成(株)製のナノテックSiO₂(平均粒径0.012μm)を使用)3.0gからなる組成物にメチルエチルケトンを加えて攪拌混合し、さらにビーズミルを用いて90分間混練した。

20 ワニスを厚さ75μmの離型処理したポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布し、140℃で5分間加熱乾燥して、膜厚が75μmのBステージ状態の塗膜を形成し、キャリアフィルムを備えた接着フィルムを形成した。なお、重量平均分子量は試料23の調製と同様の方法で行った。

(試料25)

25 フィラーに、シリカ(日本アエロジル(株)のアエロジル50(平均粒径は0.03μm))3.8gを使用した他は試料23の調製と同様に作製した。

(試料26)

フィラーに、三酸化二アンチモン(日本精鉱(株)製PATOX-U(平均粒径は0.02μm))3.8gを使用した他は試料23の調製と同様に作製した。

30 (比較試料2)

フィラーに、三酸化ニアンチモン（日本精鉱（株）製PATOX-HS（平均粒径は $0.02\mu\text{m}$ ）） 0.05g を使用した他は試料23の調製と同様に作製した。

それぞれの条件下で得られた接着フィルムの空孔体積率の測定は、以下の方法で算出した。

- 5 (1) SEM；日立製作所製S-4500で用いたフィラーの平均粒径の100倍の長さを1辺とする正方形面積を有し、かつ空孔数50個存在する場所のSEM写真を撮影。
- (2) そのSEM写真の正方形面積と50個の空孔の面積を密度および膜厚が均一な透明なフィルムをSEM写真上に載せて、50個すべての空孔の形に沿ってペンでトレース後、そのトレース部分を切り離す。
- 10 (3) 一定の面積部分（50個の空孔部分を含む）を（2）と同様にペンでトレース後、そのトレース部分を切り離す。
- (4) 切り離した（2）と（3）の重量を測定し、（2）／（3）を求める。
- (5) $V = [(2) / (3)]^{3/2}$ を求める。
- 15 (6) (1)～(5)を5回繰り返して、得られたVの平均値を体積含有率とし、その結果を表7に示した。

- さらにそれぞれの接着フィルムの両面に、厚さ $50\mu\text{m}$ のポリイミドフィルムを、温度 80°C 、圧力 0.3MPa 、搬送速度 0.3m/min の条件でホットロールラミネーターを用いて張り合わせ、その後 170°C で1時間硬化した。このサンプルについて、
- 20 耐熱性、耐PCT（プレッシャークッカーテスト）性を調べた。

耐熱性の評価方法には、吸湿はんだ耐熱試験は、 85°C ／相対湿度 85% の環境下に48時間放置したサンプルを 240°C のはんだ槽中に浮かべ、40秒未満でふくれが発生したものを×、40秒以上120秒未満ふくれが発生しなかったものを○とした。さらに120秒以上ふくれが発生しなかったものを◎とした。

- 25 耐PCT試験は、 121°C 、2気圧、湿度 100% の環境下で所定時間処理したものの外観を観察し、ふくれなどの異常がないものを○、異常なものを×とした。

- なお、フィラーと水との接触角 α は、フィラーを圧縮成形し、平板を作製し、その上に、水滴を滴下し、その水滴が平板と接触する角度を接触角計で測定した。接触角の値は10回測定し平均値を採用した。配合物を塗布、乾燥させたものの水との接触
- 30 角を β も同様に測定した。

表7

| | 試料 2 3 | 試料 2 4 | 試料 2 5 | 試料 2 6 | 比較試料 2 |
|----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 相溶性 | 非相溶 | 非相溶 | 非相溶 | 非相溶 | 非相溶 |
| ファイラーと水との 接触角 (°) : a | 43. 2 | 43. 2 | 96. 5 | 41. 7 | 128. 0 |
| 樹脂系硬化物と水との接触 角 (°) : b | 144. 0 | 128. 0 | 144. 0 | 144. 0 | 144. 0 |
| 接触角比 (a/b) | 0. 30 | 0. 33 | 0. 67 | 0. 29 | 0. 88 |
| 0.01~2.0 μ mの 空孔の存在 | 有り | 有り | 有り | 有り | 有り |
| 空孔の体積含有率 (vol%) | 2. 8 | 1. 9 | 2. 4 | 3. 6 | 0. 01 |
| 吸湿はんだ耐熱試験 | ◎ | ◎ | ○ | ○ | × |
| PCT 100hr | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| PCT 200hr | ○ | ○ | ○ | ○ | × |
| PCT 300hr | ○ | ○ | ○ | ○ | × |
| PCT 400hr | ○ | ○ | ○ | ○ | × |
| PCT 500hr | ○ | ○ | × | × | × |

試料23～26は、0.01～2.0 μ mの空孔が0.1～20体積%の範囲内で存在する接着フィルムであり、これらの接着フィルムを用いた半導体用接合体は、吸湿はんだ耐熱性に優れ、耐PCT性が300～400時間であった。

さらに、試料24は、フィラーとしてシリカを使用し、変異原性を有するビスフェノールA型エポキシ樹脂を使用していないため、取り扱いが容易であるほか、環境や人体への悪影響も小さい特徴を有しながら、試料23と同様に、吸湿はんだ耐熱性に優れ、耐PCT性が良い。

比較試料2は、空孔が0.1～20体積%の範囲外のもので、吸湿時のはんだ耐熱性が不足しており、耐PCT性も100時間で試料23～26に比べて著しく短時間である。

また、試料23～26は、接触角比(a/b)が $<3/4$ すなわち0.75未満の接着フィルムであり、これらの接着フィルムを用いた半導体装置は、吸湿はんだ耐熱性がよく、耐PCT性が400時間以上と良好であった。

比較試料2は、接触角比が0.75以上となり範囲外のものであり、吸湿はんだ耐熱性が不十分であり、耐PCT性も100時間であり、試料23～26に比べ短時間であった。

産業上の利用可能性

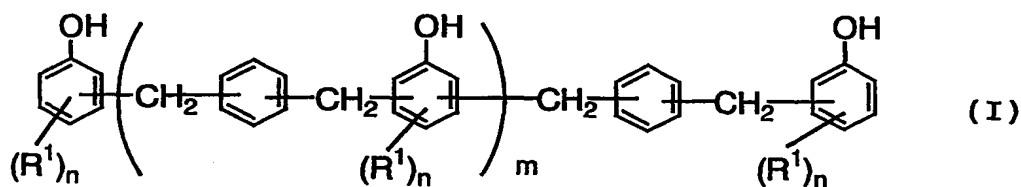
本発明の接着剤組成物は、上記構成により優れた耐吸湿特性、耐リフロークラック特性、及び耐熱特性を有する接着剤組成物である。また、無機フィラーを更に添加することにより高温弾性率が高く、かつ高温ピール強度が高くなり、リフロークラック防止効果が働き、耐リフロークラック性に優れる接着剤組成物を得ることができる。更に、本発明の接着剤組成物を用いることによって、耐熱性、耐PCT性に優れる接着フィルムを製造することができる。本発明の接着フィルムは、吸湿後の耐熱性、耐リフロー性、吸湿後の接着性等に優れるものである。

また、本発明の接着剤組成物から製造される接着フィルム、半導体搭載用配線基板およびこれらを用いた半導体装置は高い耐熱性と耐PCTを有する。本発明により、半導体搭載用基板に熱膨張係数の差が大きい半導体素子を実装する場合に必要な耐熱性、耐湿性を有し、その使用時の揮発分を抑制できる接着部材を形成できる接着剤組成物とその接着剤組成物を用いた接着部材と半導体搭載用基板並びに半導体装置を提

供することができる。

請 求 の 範 囲

1. (a) エポキシ樹脂、
(b) 硬化剤、及び
- 5 (c) エポキシ樹脂と非相溶性である高分子化合物
を含有してなることを特徴とする接着剤組成物。
2. (a) エポキシ樹脂と (b) 硬化剤との合計重量をAとし、(c) エポキシ樹脂
と非相溶性である高分子化合物の重量をBとしたとき、その比率A/Bが0.24～
1.0である請求の範囲第1項記載の接着剤組成物。
- 10 3. (a) エポキシ樹脂が、環球式で測定した軟化点が50℃以上の固形エポキシ樹
脂である請求の範囲第1項又は第2項記載の接着剤組成物。
4. (a) エポキシ樹脂が変異原性を有しないものである請求の範囲第1項～第3項
のいずれかに記載の接着剤組成物。
5. (b) 硬化剤が、水酸基当量150 g/e q以上のフェノール樹脂である請求の
15 範囲第1項～第4項のいずれかに記載の接着剤組成物。
6. (b) 硬化剤が、次記一般式 (I) :



- 式中、R¹は、それぞれ、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～10の直鎖若しくは分岐アルキル基、環状アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、水酸基、アリール基、又はハロゲン原子を表し、nは、1～3の整数を表し、そしてmは、0～50の整数を表す、
- 20 示されるフェノール樹脂である請求の範囲第5項記載の接着剤組成物。
7. 一般式 (I) で示されるフェノール樹脂の吸水率が2体積%以下である請求の範囲第6項記載の接着剤組成物
 - 25 8. (c) エポキシ樹脂と非相溶性である高分子化合物が、官能基含有アクリル共重合体である請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載の接着剤組成物。
 9. 官能基含有アクリル共重合体が、エポキシ基含有アクリル共重合体である請求の

範囲第6項記載の接着剤組成物。

10. エポキシ基含有アクリル共重合体が、その原料としてグリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレートを0.5～6重量%含有するものである請求の範囲第9項記載の接着剤組成物。

5 11. 官能基含有アクリル共重合体が、重量平均分子量が10万以上である請求の範囲第8項～第10項のいずれかに記載の接着剤組成物。

12. 官能基含有アクリル共重合体が、ガラス転移温度が -50°C ～ 30°C である請求の範囲第8項～第11項のいずれかに記載の接着剤組成物。

10 13. 更に(d)フィラーを含有する請求の範囲第1項～第12項のいずれかに記載の接着剤組成物。

14. (d)フィラーが、 $0.005\mu\text{m}$ ～ $0.1\mu\text{m}$ の平均粒径を有するものである請求の範囲第13項記載の接着剤組成物。

15. (d)フィラーがシリカである請求の範囲第13項又は第14項記載の接着剤組成物。

15 16. (d)フィラーが、表面を有機物でコーティングされたものである請求の範囲第13項～第15項のいずれかに記載の接着剤組成物。

17. (d)フィラーが、水との接触角が 0° ～ 100° のものである請求の範囲第13項～第16項のいずれかに記載の接着剤組成物。

20 18. (c)高分子化合物が、グリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレートを1.5～2.5重量%を含む重量平均分子量が10万以上のエポキシ基含有アクリル共重合体であり、平均粒径が $0.010\mu\text{m}$ ～ $0.1\mu\text{m}$ の(d)無機フィラーを樹脂100体積部に対して1～50体積部含むものである請求の範囲第13項～第17項のいずれかに記載の接着剤組成物。

25 19. 更に(e)硬化促進剤を含有する請求の範囲第1項～第18項のいずれかに記載の接着剤組成物。

20. (e)硬化促進剤がイミダゾール化合物である請求の範囲第19項記載の接着剤組成物。

21. 硬化した段階での断面において、成分が二相に分離していることを特徴とする接着剤組成物。

30 22. 二相が海相と島相からなり、島相の外周長さSが、断面積Vに対して下記式(1):

$$\frac{S}{\sqrt{V}} > 3.6 \quad (1)$$

で示される関係を有するものである請求の範囲第21項記載の接着剤組成物。

23. 240℃における貯蔵弾性率が1～20MPaの硬化物を与えることを特徴とする接着剤組成物。

24. 硬化した段階で、0.01μm～2μmの平均径を有する空孔を有し、空孔の体積含有率が0.1～20体積%であることを特徴とする接着剤組成物。

25. 下記(i)～(iii)のうちの少なくとも一つの条件を満足するものである請求の範囲第1項～第20項のいずれかに記載の接着剤組成物。

(i) 硬化した段階での断面において、成分が二相に分離しているものである；

(ii) 240℃における貯蔵弾性率が1～20MPaの硬化物を与えるものである；

10 (iii) 硬化した段階で、0.01μm～2μmの平均径を有する空孔を有し、空孔の体積含有率が0.1～20体積%である。

26. (a) エポキシ樹脂及び(b)硬化剤と(d)フィラーを混合した後、それらの混合物に(c) エポキシ樹脂非相溶性高分子化合物を混合することを特徴とする接着剤組成物の製造方法。

15 27. 請求の範囲第1項～第25項のいずれかに記載の接着剤組成物をフィルム状に形成してなる接着フィルム。

28. 下記(i)～(iii)のうちの少なくとも一つの条件を満足するものである請求の範囲第27項記載の接着フィルム。

(i) 硬化した段階での断面において、成分が二相に分離しているものである；

20 (ii) 240℃における貯蔵弾性率が1～20MPaの硬化物を与えるものである；

(iii) 硬化した段階で、0.01μm～2μmの平均径を有する空孔を有し、空孔の体積含有率が0.1～20体積%である。

29. 接着剤組成物とポリイミドフィルムとの積層硬化物からなり、該積層硬化物の240℃で測定したピール強度が50N/m以上であることを特徴とする接着フィルム。

25 30. 接着剤組成物とポリイミドフィルムとの積層硬化物を、吸湿処理後、260℃で120秒間、熱処理した時に積層硬化物中に直径2mm以上の剥離が生じないものであることを特徴とする接着フィルム。

31. 0.01μm～2μmの平均径を有する空孔を有し、かつ、空孔の体積含有率

が0.1～20体積%であることを特徴とする接着フィルム。

32. フローの低下量が60℃、72時間後において50%以下であることを特徴とする接着フィルム。

5 33. 硬化した段階での断面において、成分が二相に分離していることを特徴とする接着フィルム。

34. 二相が海相と島相からなり、島相の外周長さSが、断面積Vに対して下記式(1):
で示される関係を有するものである請求の範囲第33項記載の接着フィルム。

$$\frac{S}{\sqrt{V}} > 3.6 \quad (1)$$

10 35. (a) エポキシ樹脂、(b) 硬化剤、及び(c) エポキシ樹脂と非相溶性である高分子化合物、並びに必要に応じて(d) フィラー及び/又は(e) 硬化促進剤を含有する接着剤組成物の硬化物からなる請求の範囲第33項又は第34項記載の接着フィルム。

36. (a) エポキシ樹脂と(b) 硬化剤との合計 49.5～17.0重量%、
(c) 高分子化合物 50.0～70.0重量%、
(d) フィラー 0.45～10.0重量%及び
15 (e) 硬化促進剤0.05～3.0重量%

から成るものである請求の範囲第33項～第35項のいずれかに記載の接着フィルム。

37. (a) エポキシ樹脂と(b) 硬化剤との比率が、33:67～75:25である請求の範囲第36項記載の接着フィルム。

20 38. 基材層の片面又は両面に、直接又は他の層を介して請求の範囲第27項記載の接着フィルムを積層してなることを特徴とする基材付き接着フィルム。

39. 更に、その片面又は両面に、接着剤層を保護する層を有してなる請求の範囲第38項記載の基材付き接着フィルム。

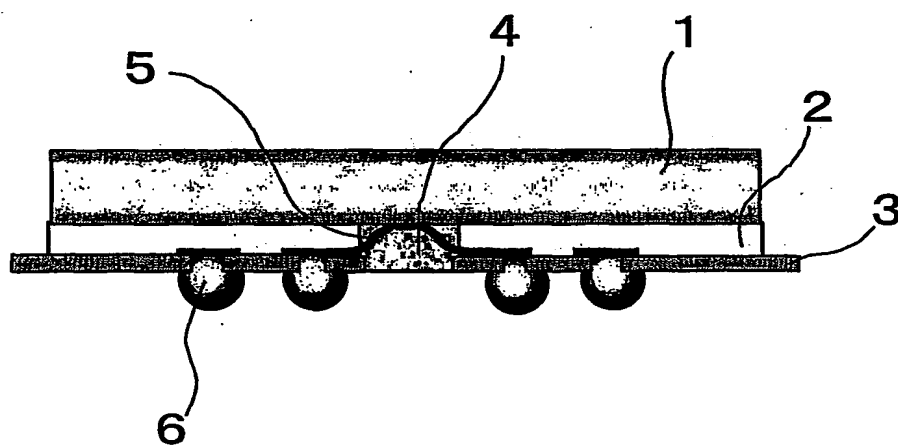
40. 請求の範囲第27項記載の接着フィルムをガラス転移温度が200℃以上のフィルムの両面に形成したことを特徴とする基材付き接着フィルム。

25 41. 配線基板のチップ搭載面に請求の範囲第27項～第40項のいずれかに記載の接着フィルムを備えることを特徴とする半導体搭載用基板。

42. 請求の範囲第27項～第40項のいずれかに記載の接着フィルムを用いることを特徴とする半導体装置。

- 4 3. 請求の範囲第 4 1 項半導体搭載用基板を用いることを特徴とする半導体装置。
- 4 4. 半導体搭載用配線基板に請求の範囲第 3 8 項～第 4 0 項のいずれかに記載の基材付き接着フィルムを介して半導体チップが搭載されたことを特徴とする半導体装置。
- 4 5. 半導体搭載用配線基板の両面あるいは片面に複数個の半導体チップが請求の範囲第 3 8 項～第 4 0 項のいずれかに記載の基材付き接着フィルムを介して上下いずれかまたは一方に搭載されたことを特徴とする半導体装置。
- 5 4 6. 半導体搭載用配線基板が有機基板である請求の範囲第 4 4 項または第 4 5 項記載の半導体装置。
- 4 7. 8 5℃、8 5%相対湿度、1 6 8時間の吸湿処理後に、2 6 0℃のリフロー炉
- 10 を 1 2 0 秒間とおした時、接着剤層と半導体チップ間に直径 1 mm 以上の剥離が生じないものである請求の範囲第 4 2 項～第 4 6 項のいずれかに記載の半導体装置。
- 4 8. 配線基板の半導体チップ搭載面に請求の範囲第 3 8 項～第 4 0 項のいずれかに記載の基材付き接着フィルムを備えた半導体搭載用配線基板。

第1図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/01065

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09J163/00, C09J7/00, H01L21/52 // H01L23/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09J1/00-C09J201/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|----------------------------------|
| X | JP, 10-183086, A (Hitachi Kasei Kogyo K.K.), 07 July, 1998 (07.07.98), | 1-15, 17-48 |
| Y | Claims; Par. Nos. [0010] - [0022], [0029] - [0031], [0034], [0070] (Family: none) | 16 |
| X | JP, 63-297418, A (Shien-Etsu Kagaku Kogyo K.K.), 05 December, 1988 (05.12.88) | 1-7, 13-17, 19-2 6, 29-48 |
| Y | page 1, lower left column, the 2 nd line from the bottom to lower right column, line 1; page 2, lower right column, line 17 to page 3, lower left column, line 1; page 3, lower right column, lines 5 to 7; page 4, upper left column, line 13 to upper right column, line 10; working example 5 (Family: none) | 27-28 |
| X | JP, 9-298220, A (Toray Co., Ltd.), 18 November, 1997 (18.11.97), | 1-7, 13, 15, 17, 19-26, 29-48 |
| Y | Claims; Par. Nos. [0001], [0023] - [0028] (Family: none) | 27-28 |
| Y | JP, 10-17870, A (Toray Co., Ltd.), 30 June, 1998 (30.06.98), Claims; all drawings (Family: none) | 1-48 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing
date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means
 "P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 May, 2001 (10.05.01)

Date of mailing of the international search report
22 May, 2001 (22.05.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/01065

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP, 5-311144, A (Ube Kosan K.K.), 22 November, 1993 (22.11.93), Full text (Family: none) | 1-48 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/01065

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

The subject matters of the claims are considered to be as follows.

- (A) The special technical feature of claims 1-20, 25-28, and 38-48 pertains to an adhesive composition comprising an epoxy resin, a hardener, and a polymer incompatible with the epoxy resin.
- (B) The special technical feature of claims 21-22 and 33-37 pertains to an adhesive composition or adhesive film which, through curing, comes into such a state as to have a cross section in which the components have been separated into two layers.
- (C) The special technical feature of claim 23 pertains to an adhesive composition which gives a cured article having a storage modulus at 240°C of 1 to 20 MPa.
- (D) The special technical feature of claims 24 and 31 pertains to an adhesive composition or adhesive film which, through curing, comes to have specific pores.
- (E) The special technical feature of claims 29 and 30 pertains to an adhesive film obtained by curing a layered product comprising a layer of an adhesive composition and a polyimide film
- (F) The special technical feature of claim 32 pertains to an adhesive film having a specific value of decrease in flow.

There is no technical relationship among these subject matters (A) to (F) which involves one or more identical or corresponding special technical features. Therefore, the claims are not considered to be so linked as to form a single general inventive concept.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷ C09J163/00, C09J7/00, H01L21/52 // H01L23/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷ C09J1/00-C09J201/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922年-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971年-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994年-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996年-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|--|
| X | JP, 10-183086, A (日立化成工業株式会社), 7. 7月, 1998 (07. 07. 98), 特許請求の範囲, 【0010】 - 【0022】、【0029】 - 【0031】、 Y 【0034】、【0070】 (ファミリーなし) | 1-15,17-48 16 |
| X | JP, 63-297418, A (信越化学工業株式会社), 5. 12月, 1988 (05. 12. 88), 特許請求の範囲, 1頁左下欄下から2行-右下欄1行, 2頁右下欄17行-3頁左下 Y 欄1行, 3頁右下欄5-7行, 4頁左上欄13行-右上欄10行, 実施例5 (ファミリーなし) | 1-7,13-17, 19-26,29-48 27-28 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 05. 01

国際調査報告の発送日

22.05.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

田中 耕一郎

4V

9636

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| X | JP. 9-298220. A (東レ株式会社), 18. 11月. 1997 (18. 11. 97), 特許請求の範囲、【0001】、【0023】 - 【0028】 (ファミリーなし) | 1-7,13,15,17, 19-26,29-48 |
| Y | | 27-28 |
| Y | JP. 10-17870. A (東レ株式会社), 30. 6月. 1998 (30. 06. 98), 特許請求の範囲、各図面 (ファミリーなし) | 1-48 |
| A | JP. 5-311144. A (宇部興産株式会社), 22. 11月. 1993 (22. 11. 93), 文献全体 (ファミリーなし) | 1-48 |

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

第II欄の続葉

(A) 請求の範囲1-20、25-28、38-48の特別な技術的特徴は、エポキシ樹脂、硬化剤、エポキシ樹脂と非相溶性である高分子化合物を含有する接着剤組成物に関するものであり、

(B) 請求の範囲21-22、33-37の特別な技術的特徴は、硬化した段階での断面において、成分が二層に分離している接着剤組成物または接着フィルムに関するものであり、

(C) 請求の範囲23の特別な技術的特徴は、240℃における貯蔵弾性率が1~20MPaの硬化物を与える接着剤組成物に関するものであり、

(D) 請求の範囲24、31の特別な技術的特徴は、硬化した段階で、本願所定の空孔を有する接着剤組成物または接着フィルムに関するものであり、

(E) 請求の範囲29、30の特別な技術的特徴は、接着剤組成物とポリイミドフィルムとの積層硬化物からなる接着フィルムに関するものであり、

(F) 請求の範囲32の特別な技術的特徴は、本願所定のフローの低下量を有する接着フィルムに関するものであると認められるところ、

これら(A)乃至(F)の発明は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。